THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUM DYNAMISCHEN VERHALTEN VON FÜLLKÖRPERKOLONNEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Peter Heinke

aus

Gotha

Göttingen 1966

THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUM DYNAMISCHEN VERHALTEN VON FÜLLKÖRPERKOLONNEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Peter Heinke

aus

Gotha

Göttingen 1966

D 7

Referent Prof. Dr. W. Jost

Korreferent Prof. Dr. W. Bingel

Tag der mündlichen Prüfung 25. Februar 1966

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Jost, danke ich sehr für die Anregung und stete Förderung der Arbeit.
Herrn Prof. Dr. H. Gg. Wagner bin ich für sein ständiges Interesse und für viele fruchtbare Diskussionen und Anregungen zu Dank verpflichtet.
Allen Kollegen, insbesondere den Herren Dr. R. Brunken, Dr. W. Köhler, Dipl.-Phys. W. Möhring vom Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Dipl.-Chem. J. Floßdorf, sowie den Herren der Werkstatt unter Herrn Knorr spreche ich meinen Dank für stets gewährte Unterstützung aus.
Der DECHEMA und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung der Arbeit gedankt.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung	1
2	Aufstellung der Differentialgleichungen	2
3	Andere theoretische Untersuchungen	8
4	Lösungen der Differentialgleichungen bei hyperbelförmigem Verlauf der Gleichgewichtskurve	11
	4.1 Stationäre Lösungen	11
	4.2 Zeitabhängige Lösungen	16
	4.21 Linearisierung der Differentialgleichungen und Trennung der Variablen	16
	4.22 Lösung des Randwertproblems	20
	4.23 Diskussion der zeitabhängigen Lösung und rechnerische Ergebnisse	31
5	Experimentelle Untersuchungen	43
	5.1 Versuchsanordnung	43
	5.2 Messung stationärer Konzentrationsprofile	44
	5.3 Messung des Betriebsinhaltes der Kolonne	45
	5.4 Zeitlicher Konzentrationsverlauf bei sprunghafter Änderung des Flüssigkeits-Dampf-Verhältnisses	47
	5.5 Vergleich experimenteller Daten mit theoretischen Ergebnissen	50
6	Möglichkeiten zur Verallgemeinerung der Theorie	53
7	Zusammenfassung	57
8	Literaturverzeichnis	58

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

1 Einleitung

Untersuchungen über das dynamische Verhalten von Destillationskolonnen sind nicht nur von akademischem Interesse. Die Stofftrennung durch Destillation hat in der chemischen Industrie große Anwendungsmöglichkeiten gefunden. Der optimale Betrieb von Destillationskolonnen erfordert die strenge Einhaltung gewisser günstiger Werte der Betriebsvariablen, die unter Umständen während des Destillationsprozesses auch noch in bestimmter Weise geändert werden müssen. Dies ist nur durch umfangreiche Steuer- und Regeleinrichtungen möglich.

Die Auswahl geeigneter Regeleinrichtungen und die richtige Einstellung und Änderung der Betriebsvariablen setzt jedoch genauere Kenntnisse über das dynamische Verhalten der zu regelnden Destillationskolonnen voraus.
Die Differentialgleichungen, die das dynamische Verhalten einer Füllkörperkolonne bei der Trennung von binären Gemischen unter gewissen Voraussetzungen beschreiben, wurden bisher unter der Annahme einer linearen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtskurve gelöst. Lineare Gleichgewichtskurven existieren in der Natur nicht. Die einfachsten Gleichgewichtskurven sind Hyperbeln und entsprechen Gemischen mit konstantem Trennfaktor. Theoretische Ergebnisse, die unter der Annahme einer linearen Gleichgewichtsbeziehung gewonnen wurden, finden daher nur beschränkte Anwendung.
Der Zweck der vorliegenden Untersuchungen war, die Anwendungsmöglichkeiten der Theorie durch Einbeziehung hyperbelförmiger Gleichgewichtskurven zu erweitern und so zu einem besseren Verständnis des dynamischen Verhaltens von Füllkörperkolonnen zu gelangen.
Einen Hinweis auf die Möglichkeit einer Erweiterung der Theorie hatten eigene vorangegangene Experimente ergeben.

2 Aufstellung der Differentialgleichungen

Zur Aufstellung der Differentialgleichungen wird ein Volumenelement F.dz der Füllkörpersäule betrachtet. Es ist in der Abb. 1 - einem schematischen Längsschnitt der Trennsäule - angedeutet und wird durch die Querschnittsfläche F des Kolonnenrohres bei z und z + dz begrenzt. Die Variable z beschreibt die Höhe der Füllkörperpackung. z=0 liegt am unteren Ende des Kolonnenrohres. Die Zusammensetzung des binären Gemischs wird durch die Molenbrüche der leichter siedenden Komponente x(z,t) und y(z,t) in Flüssigkeit und Dampf beschrieben. Sie sollen nur Funktionen der Packungshöhe z und der Zeit

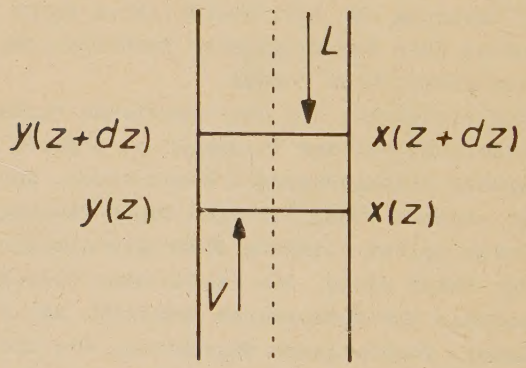

Abb. 1 Schematischer Längsschnitt des Kolonnenrohres

sein, sich jedoch innerhalb eines bestimmten Querschnitts der Kolonne nicht ändern. x(z,t) und y(z,t) sind daher über den Querschnitt gemittelte Werte der Molenbrüche. H sei die Gesamtmolzahl der Flüssigkeit pro Längeneinheit in der Füllkörperpackung; h sei die entsprechende Größe im Dampf. Dann befinden sich in dem Volumenelement F.dz Hx(z,t)dz Mole leich-

ter siedende Komponente in der Flüssigkeit und hy(z,t)dz Mole im Dampf. Es wird angenommen, daß H und h längs der Kolonne konstant sind. In das Volumenelement tritt von unten der Dampfstrom V und von oben der Flüssigkeitsstrom L ein. Beide Ströme sollen in Mol/Zeiteinheit angegeben werden. Senkrecht zur Strömungsrichtung von L und V findet ein Stoffaustausch zwischen dem Flüssigkeits- und Dampfstrom statt. Die leichter siedende Komponente geht bevorzugt in die Dampfphase, die schwerer siedende Komponente in die Flüssigkeit. Zur Vereinfachung der Gleichungen wird vorausgesetzt, daß die molaren Verdampfungswärmen der beiden Komponenten gleich und die Mischungswärmen vernachlässigbar sind. Dann geht an der Phasengrenzfläche für eine bestimmte Anzahl Mole leichter siedende Komponente aus der Flüssigkeit in den Dampf eine gleiche Anzahl Mole schwerer siedende Komponente aus dem Dampf in die Flüssigkeit über. Außerdem sollen L und V längs der Trennsäule konstant sein. Diese Annahme ist gut erfüllt, wenn der Wärmeaustausch zwischen Kolonnenrohr und Umgebung klein gehalten wird.

Mit i(z,t) soll der Strom der leichter flüchtigen Komponente in Mol bezeichnet werden, der pro Zeiteinheit und Längeneinheit der Füllkörperpackung an der Stelle z von der Flüssigkeit in den Dampf übergeht. In dem Volumenelement F.dz gehen dann i(z,t).dz Mole leichter flüchtige Komponente von der Flüssigkeit in den Dampf und eine entsprechende Anzahl Mole schwerer flüchtige Komponente in die Flüssigkeit über.

Die zeitliche Änderung der Molzahl der leichterflüchtigen Komponente in der Flüssigkeit des Volumenelementes ist dann gleich der Summe der in das Volumenelement eintretenden und austretenden Stoffströme, wobei die eintretenden Ströme positiv und die austretenden negativ gerechnet werden.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[H\,x(z,t)\,dz\right] = L\,x(z+dz,t) - L\,x(z,t) - i(z,t)\,dz$$

Die gleiche Überlegung gilt für die Dampfphase des Volumenelementes:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[h\,y(z,t)\cdot dz\right] = V y(z,t) - V y(z+dz,t) + \dot{L}(z,t)\,dz$$

Entwickelt man nun x(z+dz,t) und y(z+dz,t) in Taylorreihen und vernachlässigt Glieder zweiter und höherer Ordnung, so ergeben sich die beiden folgenden Differentialgleichungen:

$$H\frac{\partial x(z,t)}{\partial t} - L\frac{\partial x(z,t)}{\partial z} + \dot{L}(z,t) = 0$$

$$h\frac{\partial y(z,t)}{\partial t} + V\frac{\partial y(z,t)}{\partial z} - \dot{L}(z,t) = 0$$

Zur weiteren Behandlung der Differentialgleichungen muß ein Ansatz für den Stoffaustausch zwischen den Phasen gemacht werden. Nimmt man zunächst an, daß Flüssigkeit und Dampf in der Kolonne laminar strömen und der Stofftransport durch Diffusion zustande kommt, so kann man von den beiden Differentialgleichungen

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_L \,\mathrm{div}\,\mathrm{grad}\,x - w_L \cdot \mathrm{grad}\,x$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = D_V \,\mathrm{div}\,\mathrm{grad}\,y - w_V \cdot \mathrm{grad}\,x$$

ausgehen[1)+)]. Hier sind die Molenbrüche Funktionen aller drei Ortskoordinaten und der Zeit. Auf Grund der komplizierten geometrischen Verhältnisse in der Füllkörperpackung sind diese Differentialgleichungen jedoch praktisch nicht lösbar. Bei geometrisch übersichtlichen Anordnungen wurden die Differentialgleichungen dagegen unter Einführung einer Reihe von Ver-

---

+) D_L und D_V sind die Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeit und Dampf, w_L und w_V die entsprechenden Geschwindigkeiten.

einfachungen gelöst. So wurde für den stationären Fall von JOST[2] der Typ der Ringspaltkolonne, von WESTHAVER[3] der der Rohrkolonne und von KUHN[4-6] der Fall zweier planparalleler Platten bzw. der Rohrkolonne behandelt.

JOST nahm an, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion in der Gasphase ist. Seine Abschätzung der Diffusionszeit in der Flüssigkeit und im Gas ergab, daß diese Annahme gerechtfertigt ist, wenn die Dicke des Flüssigkeitsfilmes hinreichend gering ist. Die Diffusion in vertikaler Richtung - die sogenannte Rückdiffusion - wurde vernachlässigt und es wurde mit je einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit in Flüssigkeit und Dampf gerechnet.

WESTHAVER vernachlässigte ebenfalls den Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit gegen den der Gasphase und rechnete deshalb mit einer einheitlichen Flüssigkeitszusammensetzung in radialer Richtung. Die Rückdiffusion im Dampf wurde berücksichtigt. Seine Abschätzungen zeigen, daß sie - abgesehen von sehr kleinen Dampfgeschwindigkeiten - praktisch keine Rolle spielt. Als Ansatz für i ergibt sich aus den Rechnungen:

$$i \sim (y_g - y)$$

Dabei ist y_g die Dampfkonzentration an der Phasengrenzfläche und y die mittlere Konzentration im Dampf.

Analoge Überlegungen stellte KUHN an. Er dachte sich den ganzen in der Dampfphase liegenden Diffusionswiderstand in einer Membran an der Grenzfläche Dampf-Flüssigkeit lokalisiert. Seine Rechnungen führen ebenfalls zu einem Ansatz für i in der obigen Form.

Auch bei der Annahme turbulenter Strömung in der Gasphase - nach einer Untersuchung von BRAUER[7] an verschiedenen Füllkörperschüttungen hat man im normalen Belastungsbereich mit Turbulenz zu rechnen - führen z.B. Überlegungen von LEWIS und WHITMAN[8] und von DANCKWERTS[9] zu einer Proportionalität zwischen i und y_g-y. Ohne auf die Problematik der verschie-

denen Theorien einzugehen, soll auch hier der Ansatz

$$i(z,t) = k_2(y_g - y)$$

verwendet werden. Die Rechtfertigung dieses Ansatzes ergibt sich später aus den Experimenten. Die Größe k bezeichnet man als Stoffaustauschzahl, ihren reziproken Wert als Stoffaustauschwiderstand. Die Stoffaustauschzahl soll für die weiteren Rechnungen bei gegebenem Gemisch und gegebener Füllkörperart als konstant angenommen werden.
An der Phasengrenzfläche wird thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf vorausgesetzt. Das bedeutet, daß

$$y_g = \frac{\alpha x_g}{1 + (\alpha - 1) x_g}$$

gilt. Dabei ist x_g die Flüssigkeitskonzentration an der Phasengrenzfläche. Da der Stoffaustauschwiderstand in der Gasphase als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wird, kann man $x = x_g$ setzen und bekommt für i den Ausdruck:

$$i(z,t) = k_2\left[\frac{\alpha x(z,t)}{1 + (\alpha - 1) x(z,t)} - y(z,t)\right]$$

Als Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen erhält man so das System semilinearer hyperbolischer Differentialgleichungen

$$(1) \quad H \frac{\partial x(z,t)}{\partial t} - L \frac{\partial x(z,t)}{\partial z} = -k_2\left[\frac{\alpha x(z,t)}{1 + (\alpha - 1) x(z,t)} - y(z,t)\right]$$

$$(2) \quad h \frac{\partial y(z,t)}{\partial t} + V \frac{\partial y(z,t)}{\partial z} = k_2\left[\frac{\alpha x(z,t)}{1 + (\alpha - 1) x(z,t)} - y(z,t)\right]$$

für das Lösungen im Intervall $0 \leq z \leq Z$ und $0 \leq t \leq \infty$ gesucht werden. Z ist die Gesamthöhe der Füllkörperpackung. Damit die Lösungen dieser Differentialgleichungen eindeutig bestimmt sind, müssen noch gewisse Randbedingungen erfüllt werden, die durch das zu untersuchende physikalische Problem genauer vorgegeben sind.
Im vorliegenden Fall sollen zeitliche Konzentrationsänderungen untersucht werden, die durch sprungförmige Änderung des Flüssigkeits-Dampf-Verhältnisses L/V entstehen. Dabei sollen folgende Randbedingungen gelten:

(3) $$y(Z,t) = x(Z,t)$$

(4) $$y(0,t) = \text{konst.} = y_0$$

Die Randbedingung (3) ergibt sich aus der Betriebsweise einer Kolonne. Der Dampf wird im Kolonnenkopf total kondensiert und infolgedessen haben dort Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung. Dabei wird angenommen, daß keine zusätzliche Trennung im Kolonnenkopf auftritt, wie etwa bei der Dephlegmation. Die Randbedingung (4) sagt aus, daß sich die Dampfzusammensetzung am unteren Ende der Trennsäule zeitlich nicht ändert und den festen Wert y_0 hat. Beim absatzweisen Betrieb einer Füllkörperkolonne ist diese Bedingung erfüllt, wenn der Blaseninhalt so groß ist, daß sich seine Zusammensetzung während der Einstellvorgänge praktisch nicht ändert. Beim kontinuierlichen Betrieb entspricht dies einem Fall, bei dem am unteren Ende der Trennsäule ein Dampf konstanter Zusammensetzung zugeführt wird und die aus der Trennsäule ablaufende Flüssigkeit und das Kopfprodukt als Erzeugnis abgenommen werden.
Abschließend sei zu der hier gegebenen Aufstellung der Differentialgleichungen noch bemerkt, daß auf Grund der komplizierten Verhältnisse, die bei Füllkörperkolonnen vorliegen,

notwendig eine Reihe von vereinfachenden Annahmen eingeführt werden mußten, damit man zu lösbaren Differentialgleichungen kommt. Die eigentliche Rechtfertigung des Vorgehens kann nur durch das Experiment gegeben werden.-

3 Andere theoretische Untersuchungen

Die Differentialgleichungen (1,2) lassen sich bei den gegebenen Randbedingungen leicht lösen, wenn man den Ausdruck

$$y_g = \frac{\alpha x_g}{1+(\alpha-1)x_g}$$

durch eine lineare Beziehung

(5) $$y_g = m x_g + l$$

ersetzt. So haben MARSHALL und PIGFORD[11] Lösungen angegeben, die die Einstellung des stationären Zustandes einer Füllkörperkolonne bei totalem Rücklauf beschreiben. Bei den Rechnungen wurde angenommen, daß die Flüssigkeitskonzentration in der ganzen Kolonne am Anfang einen einheitlichen Wert hat. RICE[12] dehnte diese Überlegungen auf beliebige Flüssigkeits-Dampf-Verhältnisse aus und gab Lösungen an, die den Übergang in einen stationären Zustand bei sprungförmiger Änderung des Flüssigkeits-Dampf-Verhältnisses beschreiben. JASWON und SMITH[13] behandelten den Fall der kontinuierlichen und absatzweise arbeitenden Füllkörperkolonne und erhielten Lösungen in Termen von Bessel-Funktionen.

Für

(5a) $$y_g = m x_g$$

einem Sonderfall von (5), werden von BOWMAN und BRIANT[14], DOSTROVSKI, GILLES und LLEWELLYN[15] sowie von DOZOROV, DEVYATIKH und ELLIEV[16,17] zeitabhängige Lösungen der Differential-

gleichungen diskutiert.
Die Einführung der Näherung (5 bzw. 5a) bei der Behandlung der Differentialgleichungen (1,2) bedeutet eine große Vereinfachung, da man dann lineare partielle Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten erhält. Die Gültigkeit der Lösungen ist jedoch sehr beschränkt, da die einfachsten Gleichgewichtskurven Hyperbeln sind und Gemischen mit konstantem Trennfaktor entsprechen. Jede Gleichgewichtskurve läßt sich deshalb nur stückweise durch eine lineare Beziehung annähern. Dies wird in der Abb. 2 für eine hyperbelförmige Gleichgewichtskurve veranschaulicht. Übereinstimmung zwischen Theorie und

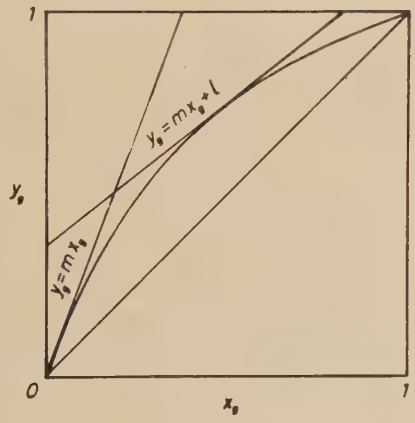

Abb. 2 Die Näherung des Verlaufs einer Gleichgewichtskurve durch eine Gerade.

Experiment ist daher nur dann zu erwarten, wenn die Anreicherungen in der Kolonne gering sind. Man muß deshalb bei Experimenten mit gut trennbaren Gemischen kleine Kolonnen mit wenigen theoretischen Böden und bei Kolonnen mit großem Trennvermögen schlecht trennbare Gemische wie z.B. Isotopengemische benutzen.
Die Näherung (5) beschränkt daher die theoretischen Untersuchungen auf wenige Sonderfälle, die abgesehen von der Isotopentrennung wenig Anwendung in der Praxis finden.

Zeitabhängige Lösungen wurden auch von COHEN[18] abgeleitet, dessen Untersuchungen hier jedoch insofern eine Ausnahmestellung einnehmen, als bei seinen Untersuchungen der für den Stofftransport durch die Phasengrenzfläche verantwortliche Term

$k_L[y_g - y]$ durch $k_L[x(1-y) - \alpha(1-x)y]$ ersetzt

wurde. Er linearisierte die Differentialgleichungen durch die Annahme

$$\frac{1 + \frac{x}{1-x}}{1 + \frac{y}{1-y}} \approx 1$$

Dies ist gleichbedeutend damit, daß der Trennfaktor α sehr nahe bei 1 liegt. BERG und JAMES[19] haben diese Untersuchungen weitergeführt, indem sie

$$\frac{1 + \frac{x}{1-x}}{1 + \frac{y}{1-y}} \approx \alpha$$

setzten.

Kleine Trennfaktoren bedeuten jedoch auch kleine Anreicherungen, so daß für diese Untersuchungen praktisch die gleichen Beschränkungen wie oben gelten.

Es war daher zweckmäßig zu untersuchen, ob es allgemeinere Lösungen der Differentialgleichungen (1,2) gibt, die die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen nach nicht zu starken Störungen auch bei hyperbelförmigen Verlauf der Gleichgewichtskurve beschreiben. Einen Hinweis auf die Existenz allgemeinerer Lösungen hatten vorangegangene Experimente ergeben.[20] Die Ergebnisse dieser Experimente stimmten qualitativ überein mit den Voraussagen, die sich aus den Lösungen der durch (5) linearisierten Differentialgleichungen ergeben[12,20]. Da jedoch die Näherung (5) bei den Versuchen keineswegs erfüllt war, konnte dies nur bedeuten, daß man bei der Lösung der Differentialgleichungen auch ohne die sehr einschränkende Näherung zu ähnlichen

Resultaten kommen muß. Die dazu notwendigen mathematischen Untersuchungen sollen im Folgenden ausgeführt werden.-

4 Lösungen der Differentialgleichungen bei hyperbelförmigen Verlauf der Gleichgewichtskurve

4.1 Stationäre Lösungen

Der stationäre Zustand einer Kolonne ist durch die Bedingung

$$\frac{\partial x(z,t)}{\partial t} \equiv 0 \quad ; \quad \frac{\partial y(z,t)}{\partial t} \equiv 0$$

charakterisiert. Da x und y nicht mehr von der Zeit abhängen, erhält man aus Gl. (1) und (2) die beiden folgenden gewöhnlichen Differentialgleichungen:

$$(6) \qquad -L \frac{dx}{dz} = -k_2 \left[\frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} - y \right]$$

$$(7) \qquad V \frac{dy}{dz} = k_2 \left[\frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} - y \right]$$

Durch Addition der Gl. (6) und (7) ergibt sich:

$$(8) \qquad V \frac{dy}{dz} = L \frac{dx}{dz}$$

Integriert man diese Beziehung von einer beliebigen Stelle z der Füllkörperpackung bis zur Gesamthöhe Z, so findet man:

$$V \left[y(Z) - y(z) \right] = L \left[x(Z) - x(z) \right]$$

Setzt man wegen (3)

$$x(z) = y(z) \equiv x^E$$

dann stehen x und y in der einfachen Relation:

$$(9) \qquad y(z) = \frac{L}{V} x(z) + \left(1 - \frac{L}{V}\right) x^E$$

Diese Gleichung wird in der Literatur als Rücklaufgerade bezeichnet und ist eine einfache Folgerung des Massenerhaltungssatzes.
Zur Bestimmung der stationären Lösungen von (6) und (7) hat man nun wegen (9) nur noch die Gleichung (6) zu lösen. Man ersetzt in (6) y durch die rechte Seite von (9) und erhält die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dz} = \frac{k_z}{L}\left[\frac{Ax^2+Bx+C}{1+(\alpha-1)x}\right] \tag{10}$$

mir den Abkürzungen

$$A = -(\alpha-1)\frac{L}{V} \;;\; B = \alpha - \frac{L}{V} - (\alpha-1)\left(1-\frac{L}{V}\right)x^E \;;\; C = -\left(1-\frac{L}{V}\right)x^E \tag{11}$$

Die Trennung der Variablen ergibt:

$$\frac{k_z}{L}\,dz = \frac{[1+(\alpha-1)x]\,dx}{Ax^2+Bx+C}$$

Integriert man rechts von x_0, der Flüssigkeitskonzentration am unteren Kolonnenende, bis x bzw. links von z=0 bis z, so findet man als Lösung der Differentialgleichung (6):

$$\frac{k_z}{V}z = -\frac{1}{2}\ln\frac{Ax^2+Bx+C}{Ax_0^2+Bx_0+C} + \left(\frac{L}{V}+\frac{1}{2}B\right)\frac{1}{\sqrt{-\Delta}}\ln\frac{(2Ax+B-\sqrt{-\Delta})(2Ax_0+B+\sqrt{-\Delta})}{(2Ax+B+\sqrt{-\Delta})(2Ax_0+B-\sqrt{-\Delta})} \tag{12}$$

mit $\Delta = 4AC - B^2 < 0$. Durch Gl. (12) ist das stationäre Konzentrationsprofil x(z) in impliziter Form gegeben, da sich die Gleichung nicht nach x(z) auflösen läßt. Die Bestimmung der Kopfkonzentration x^E bei vorgegebenen V, L, k, α, Z und y_0 bzw. x_0 ist daher nicht ganz einfach, weil ein x^E gefunden werden muß, daß der Gleichung

$$\frac{k_z}{V}Z = -\frac{1}{2}\ln\frac{Ax^{E2}+Bx^E+C}{Ax_0^2+Bx_0+C} + \left(\frac{L}{V}+\frac{1}{2}B\right)\frac{1}{\sqrt{-\Delta}}\ln\frac{(2Ax^E+B-\sqrt{-\Delta})(2Ax_0+B+\sqrt{-\Delta})}{(2Ax^E+B+\sqrt{-\Delta})(2Ax_0+B-\sqrt{-\Delta})} \tag{12a}$$

genügt. Dabei hängen A, B, C und x_o auch von x^E ab. Zunächst muß untersucht werden, ob die rechte Seite der Gl. (12a) im Intervall $x_o \leq x^E \leq 1$ singuläre Stellen hat. Man bemerkt, daß für x^E gegen 1 $Ax^E + bx + C$ gegen 0 geht, so daß der erste logarithmische Term gegen ∞ geht. Dieses Ergebnis bedeutet, daß eine Kolonne umso höher sein muß, je reiner das Destillat sein soll.

Der Ausdruck $2Ax^E + B + \sqrt{-\Delta}$ im zweiten logarithmischen Term kann nur o werden für

$$x^E = \frac{\left(\alpha - \frac{L}{V}\right) + \left(1 - \frac{L}{V}\right)}{\alpha - 1}$$

Weil L/V nur zwischen O und 1 variiert, ist dies nur für x^E-Werte > 1 möglich und braucht hier nicht diskutiert werden. Der Ausdruck $2Ax_o + B - \sqrt{-\Delta}$ wird O für

$$x_s^E = \frac{\left(\alpha - \frac{L}{V}\right) x_o - (\alpha - 1)\frac{L}{V} x_o^2}{\left(1 - \frac{L}{V}\right)\left(1 + (\alpha - 1) x_o\right)} \qquad \text{oder} \qquad x_s^E = \frac{\left(\alpha - \frac{L}{V}\right) y_o - (\alpha - 1) y_o^2}{\left(1 + \frac{L}{V}\right)\left(\alpha - (\alpha - 1) y_o\right)}$$

Sind L/V, α und x_o bzw. y_o so gewählt, daß $x_s^E > 1$ ist, so hat die rechte Seite der Gleichung (12a) nur eine Singularität $x^E = 1$ im Intervall $x_o \leq x^E \leq 1$. Dagegen tritt für $x_s^E < 1$ eine zweite singuläre Stelle auf, an der die rechte Seite der Gleichung unendlich wird. Da jedoch die linke Seite der Gleichung bei vorgegebenen k/V und Z einen endlichen Wert hat, muß x^E unter dem Wert von x_s^E bleiben. Mit keiner Kolonne kann man daher bei den gewählten Werten von L/V, α und x_o bzw. y_o eine Anreicherung auf x_s^E erreichen.

Gibt man x^E, α und x_o vor, so kann man das Verhältnis L/V aus der Gleichung für x_s^E berechnen; es wird minimales Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis genannt:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{min.} = \frac{x_s^E - \frac{\alpha x_o}{1 + (\alpha - 1) x_o}}{x_s^E - x_o}$$

Bei der Bestimmung eines x^E, das der Gleichung (12a) genügt,

wird man daher für $x_s^E > 1$ im Intervall $x_o \leq x^E \leq 1$ suchen, und für $x_s^E < 1$ im Intervall $x_o \leq x^E \leq x_s^E$. Hat man ein x^E gefunden, das die Gl.(12a) erfüllt, so ist die Berechnung des ganzen Konzentrationsprofiles nach Gl. (12) nicht mehr schwierig. Man berechnet für weitere x-Werte im Intervall $x_o \leq x \leq x^E$ die entsprechenden Höhen.

Die Gleichung des stationären Konzentrationsprofiles (12) kann noch in einer anderen Form angegeben werden, die später benutzt wird. Man geht dabei von (10) aus und schreibt:

$$\frac{dx}{dz} = -\frac{k_2}{V}\,\frac{x^2+\frac{B}{A}x+\frac{C}{A}}{x+\omega} = -\frac{k_2}{V}\,\frac{(x-r_1)(x-r_2)}{x+\omega}$$

mit der Abkürzung $\omega = \frac{1}{\alpha-1}$. r_1 und r_2 sind die Wurzeln des Polynoms

$$x^2 + \frac{B}{A}x + \frac{C}{A}$$

Trennt man die Variablen und macht man für $\frac{x+\omega}{(x-r_1)(x-r_2)}$ eine Partialbruchzerlegung, so erhält man durch Integration die Lösung:

$$(12b)\quad \frac{\omega+r_1}{r_2-r_1}\ln\frac{x-r_1}{x_o-r_1} + \frac{\omega+r_2}{r_2-r_1}\ln\frac{x_o-r_2}{x-r_2} = \frac{k_2}{V}z$$

Für L/V=1 wird $r_1=0$ und $r_2=1$, so daß das stationäre Konzentrationsprofil für das Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis 1 die einfache Gestalt

$$(12c)\quad \frac{1}{\alpha-1}\ln\frac{x}{x_o} + \frac{\alpha}{1-\alpha}\ln\frac{x_o-1}{x-1} = \frac{k_2}{V}z$$

hat[22]. Die stationären Konzentrationsprofile sind durch die Angabe von k/V, L/V, α, Z und x_o bzw. y_o vollständig bestimmt. Die folgenden beiden Abb. 3 und 4 geben den Verlauf stationärer Konzentrationsprofile wieder. Sie wurden nach Gl. (12) berechne Auf der Ordinate ist die Flüssigkeitskonzentration in der Kolonne, auf der Abszisse die Höhe in der Kolonne aufgetragen. Parameter der Kurven ist das Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis. Beide

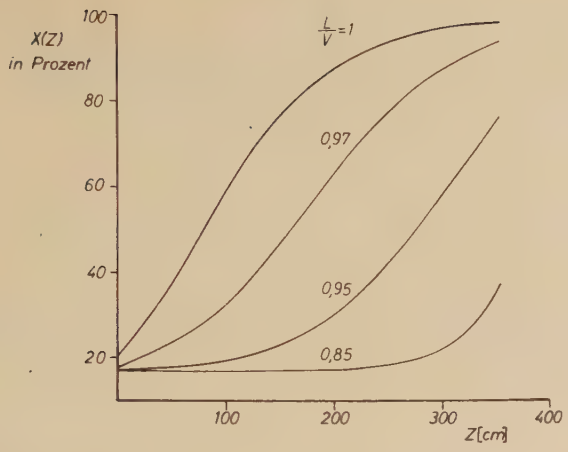

Abb. 3 Stationäre Konzentrationsprofile; α = 1,227; y_o= 0,2; Z= 353 cm; k= 0,12 Mol/min.cm; V= 1,4283 Mol/min.

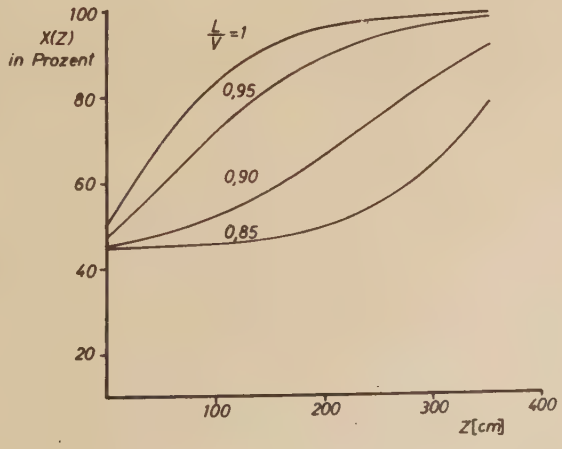

Abb. 4 Stationäre Konzentrationsprofile; α = 1,227; y_o= 0,5; Z= 353 cm; k= 0,12 Mol/min.cm; V= 1,4283 Mol/min.

Kurvenscharen unterscheiden sich nur durch die unterschiedliche Wahl von y_o, der Dampfkonzentration am unteren Kolonnenende.-

4.2 Zeitabhängige Lösungen

4.21 Linearisierung der Differentialgleichungen und Trennung der Variablen

Es sollen nun Lösungen der Differentialgleichungen (1,2) gesucht werden, die die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen nach einer sprungförmigen Änderung des Flüssigkeitsstromes L beschreiben. Zur Zeit t=0 sei die Kolonne in einem stationären Zustand, der durch die Parameter V, L_o, α, k, Z und x_o charakterisiert ist. Das entsprechende Konzentrationsprofil x(z) ist durch die Beziehung (12) gegeben. Für t > 0 sollen die Parameter die Werte V, L, α, k, Z und x_o haben, die sich gegenüber dem Ausgangszustand nur durch $L \neq L_o$ unterscheiden. Nach sehr langer Zeit wird die Kolonne in einem neuen stationären Zustand sein, der durch die zuletzt genannten Parameter bestimmt ist, und die Funktionen $x(z,\infty)$ und $y(z,\infty)$ werden die Differentialgleichungen (6) und (7) erfüllen:

$$(6) \qquad 0 = L \frac{dx(z,\infty)}{dz} - k_2 \left[\frac{\alpha x(z,\infty)}{1+(\alpha-1)x(z,\infty)} - y(z,\infty) \right]$$

$$(7) \qquad 0 = -V \frac{dy(z,\infty)}{dz} + k_2 \left[\frac{\alpha x(z,\infty)}{1+(\alpha-1)x(z,\infty)} - y(z,\infty) \right]$$

Unmittelbar nach der sprungförmigen Änderung des Flüssigkeitsstromes müssen jedoch y(z,t) und x(z,t) den Differentialgleichungen (1) und (2) genügen:

(1) $$H\frac{\partial x(z,t)}{\partial t} = L\frac{\partial x(z,t)}{\partial z} - k_2\left[\frac{\alpha x(z,t)}{1+(\alpha-1)x(z,t)} - y(z,t)\right]$$

(2) $$h\frac{\partial y(z,t)}{\partial t} = -V\frac{\partial y(z,t)}{\partial z} + k_2\left[\frac{\alpha x(z,t)}{1+(\alpha-1)x(z,t)} - y(z,t)\right]$$

Zur Linearisierung der Differentialgleichungen werden nun die zeitabhängigen Differentialgleichungen (1,2) von den stationären Differentialgleichungen für das Endkonzentrationsprofil (6,7) abgezogen (vergl. hierzu auch [23,24]).

$$-H\frac{\partial x(z,t)}{\partial t} = L\frac{\partial}{\partial z}\left[x(z,\infty)-x(z,t)\right] - k_2\left[\frac{\alpha x(z,\infty)}{1+(\alpha-1)x(z,\infty)} - \frac{\alpha x(z,t)}{1+(\alpha-1)x(z,t)} - \left[y(z,\infty)-y(z,t)\right]\right]$$

$$-h\frac{\partial y(z,t)}{\partial t} = -V\frac{\partial}{\partial z}\left[y(z,\infty)-y(z,t)\right] + k_2\left[\frac{\alpha x(z,\infty)}{1+(\alpha-1)x(z,t)} - \frac{\alpha x(z,t)}{1+(\alpha-1)x(z,t)} - \left[y(z,\infty)-y(z,t)\right]\right]$$

Für $\frac{\alpha x(z,\infty)}{1+(\alpha-1)x(z,\infty)} - \frac{\alpha x(z,t)}{1+(\alpha-1)x(z,t)}$ wird näherungsweise

(13) $$\frac{\alpha}{\left[1+(\alpha-1)x(z,\infty)\right]^2}\left[x(z,\infty)-x(z,t)\right]$$ gesetzt

und man findet mit den Abkürzungen

$$y(z,\infty)-y(z,t) = \Delta y(z,t)\ ;\quad x(z,\infty)-x(z,t) = \Delta x(z,t)\ ;\quad S(z) = \frac{\alpha}{\left[1+(\alpha-1)x(z,\infty)\right]^2}$$

die beiden folgenden Differentialgleichungen

(14) $$H\frac{\partial \Delta x}{\partial t} = L\frac{\partial \Delta x}{\partial z} - k_2\left[S(z)\cdot\Delta x - \Delta y\right]$$

(15) $$h\frac{\partial \Delta y}{\partial t} = -V\frac{\partial \Delta y}{\partial z} + k_2\left[S(z)\cdot\Delta x - \Delta y\right]$$

Addiert man (14) und (15), so erhält man noch die Beziehung

(15a) $$h\frac{\partial \Delta y}{\partial t} + H\frac{\partial \Delta x}{\partial t} = L\frac{\partial \Delta x}{\partial z} - V\frac{\partial \Delta y}{\partial z}$$

Nimmt man an, daß $h\frac{\partial y}{\partial t}$ gegen $H\frac{\partial x}{\partial t}$ zu vernachlässigen ist, so kann man in Gl. (15) $h\frac{\partial \Delta y}{\partial t} = 0$ setzen. Diese Annahme kann gemacht werden, wenn $h \ll H$ ist. Bei Füllkörperkolonnen ist diese Ungleichung meist gut erfüllt.
Durch die Näherung (13) erhält man ein System partieller linearer Differentialgleichungen für die unbekannten Funktionen $\Delta x(z,t)$ und $\Delta y(z,t)$. Die Randbedingungen für dieses System sind:

(16) $$\Delta x(z,t) = \Delta y(z,t)$$

(17) $$\Delta y(0,t) = 0$$

Für die weiteren Untersuchungen ist es bequemer, anstelle des Systems (14), (15) eine partielle Differentialgleichung 2. Ordnung zu untersuchen, in der Δy nicht mehr vorkommt. Durch Differenzieren von (14) nach z ergibt sich:

$$H\frac{\partial^2 \Delta x}{\partial t \partial z} = L\frac{\partial^2 \Delta x}{\partial z^2} - h\left[\frac{dS}{dz}\Delta x + S(z)\cdot\frac{\partial \Delta x}{\partial z} - \frac{\partial \Delta y}{\partial z}\right]$$

$\frac{\partial \Delta y}{\partial z}$ wird mit Hilfe der Beziehung (15a) eliminiert. Die Differentialgleichung nimmt dann die Form an:

(18) $$H\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial \Delta x}{\partial z} + \frac{h}{V}\Delta x\right] = L\frac{\partial^2 \Delta x}{\partial z^2} - h\frac{dS}{dz}\cdot\Delta x - h\left[S(z) - \frac{L}{V}\right]\frac{\partial \Delta x}{\partial z}$$

Die Randbedingungen für die Bestimmung der Lösungen dieser Differentialgleichung ergeben sich, indem man (16) und (17) in die Gl. (14) einsetzt:

(19) $$H \frac{\partial \Delta x(0,t)}{\partial t} = L \frac{\partial \Delta x(0,t)}{\partial z} - k_z S(0) \cdot \Delta x(0,t)$$

(20) $$H \frac{\partial \Delta x(z,t)}{\partial t} = -V \frac{\partial \Delta x(z,t)}{\partial z} - k_z [S(z)-1] \Delta x(z,t)$$

Zur Lösung der Differentialgleichung (18) macht man nun den Ansatz:

(21) $$\Delta x(z,t) = \phi(t) \cdot w(z)$$

und separiert die Variablen:

$$H \frac{d \ln \phi}{dt} = -\lambda = \frac{L \frac{dw}{dz} - k \frac{dS}{dz} \cdot w - k_z \left[S(z) - \frac{L}{V}\right] \frac{dw}{dz}}{\frac{dw}{dz} + \frac{k}{V} w}$$

Da nun eine Seite der Gleichung nur noch von t, die andere nur noch von z abhängt, können beide Seiten der Gleichung gleich einer Konstanten $-\lambda$ gesetzt werden. Die Lösung der partiellen Differentialgleichung (18) führt so auf das Problem der Lösung der beiden gewöhnlichen Differentialgleichungen für $\phi(t)$ und $w(z)$:

(22) $H \frac{d \ln \phi}{dt} = -\lambda$ mit der Lösung $\phi = \phi_0 \, e^{-\frac{\lambda}{H} t}$ und

(23) $$w''(z) - \left[\frac{k_z}{L}\left(S(z) - \frac{L}{V}\right) - \frac{\lambda}{L}\right] w'(z) - \frac{k_z}{L}\left[\frac{dS}{dz} - \frac{\lambda}{V}\right] w(z) = 0$$

Die Lösungen der Differentialgleichung (23) müssen außerdem die Randbedingungen

(24) $$w'(0) = \frac{k_z}{L}\left[S(0) - \frac{\lambda}{k_z}\right] w(0)$$

(25) $$w'(z) = \frac{k_z}{L}\left[S(z) - \frac{\lambda}{k_z} - 1\right] w(z)$$

erfüllen. Sie ergeben sich, indem man mit dem Ansatz (21) in die Gl. (19) und (20) eingeht und ebenfalls separiert.
In die Differentialgleichung (23) geht der Parameter λ ein, dessen Zahlenwert so bestimmt werden muß, daß die Lösungen von (23) auch die Randbedingungen erfüllen. Man nennt einen solchen Zahlenwert dann auch Eigenwert des Randwertproblems.-

4.22 Lösung des Randwertproblems

Die Differentialgleichung (23) ist in der angegebenen Form nicht allgemein lösbar, da in den Koeffizienten von $w'(z)$ und $w(z)$ die Funktion $x(z, \infty)$ auftritt, die wegen Gl. (12) nur in impliziter Form gegeben ist. Es ist deshalb zweckmäßig, die Differentialgleichung zu transformieren und von der Variablen z auf die Variable $x(z, \infty)$ überzugehen. Der Zusammenhang beider Variablen ist durch die Gl. (12) für das stationäre Endkonzentrationsprofil gegeben. Man erhält nach der Transformation die Differentialgleichung

$$(27)\quad \left(\frac{Ax^2+Bx+C}{1+(\alpha-1)x}\right)^2 w''(x) + \frac{\lambda}{k_2}\frac{Ax^2+Bx+C}{1+(\alpha-1)x}\,w'(x) - \left[\frac{dS}{dx}\frac{Ax^2+Bx+C}{1+(\alpha-1)x} - \frac{L}{V}\frac{\lambda}{k_2}\right]w(x$$

mit den Randbedingungen

$$(28)\quad \frac{Ax_0^2+Bx_0+C}{1+(\alpha-1)x_0}\,w'(x_0) = \left[S(x_0) - \frac{\lambda}{k_2}\right]w(x_0)$$

$$(29)\quad \frac{Ax^{E2}+Bx^E+C}{1+(\alpha-1)x_0}\,w'(x^E) = \left[S(x^E) - \frac{\lambda}{k_2} - 1\right]w(x^E)$$

Zunächst soll der Fall L/V=1 behandelt werden, da sich dann die Koeffizienten in der Differentialgleichung sehr vereinfachen und später gezeigt wird, daß der Fall L/V≠1 ganz analog zu behandeln ist. Für L/V=1 gehen (27), (28) und (29) über in:

$$(30)\quad w''(x) - \frac{\lambda}{k}\,\frac{x-a}{x(x-1)}\,w'(x) + \frac{2a(1-a)x(x-1) + \frac{\lambda}{k}(x-a)^4}{x^2(x-1)^2(x-a)^2}\,w(x) = 0$$

$$(31)\quad \frac{x_0(1-x_0)}{x_0-a}\,w'(x_0) = -\left[\frac{a(1-a)}{(x_0-a)^2} + \frac{\lambda}{k}\right] w(x_0)$$

$$(32)\quad \frac{x^E(1-x^E)}{x^E-a}\,w'(x^E) = -\left[\frac{a(1-a)}{(x^E-a)^2} + \frac{\lambda}{k} + 1\right] w(x^E)$$

Dabei wurde $\omega = -a$ gesetzt. Die Differentialgleichung besitzt im Endlichen die singulären Stellen o, 1 und a. Differentialgleichungen, deren sämtliche Singularitäten außerwesentlich sind, bezeichnet man als Differentialgleichungen der FUCHS'schen Klasse[25]. Damit ein Punkt x ein außerwesentlich singulärer Punkt ist, ist notwendig und hinreichend, daß der Koeffizient von $w'(z)$ in der Differentialgleichung (30) in diesem Punkt einen Pol höchstens erster Ordnung und der Koeffizient von w(z) einen Pol höchstens zweiter Ordnung hat. Für die Punkte 0, 1 und a ist diese Bedingung erfüllt. Es ist daher nur noch der unendlich ferne Punkt zu untersuchen. Dazu schreibt man die Differentialgleichung in der Form:

$$w''(x) + p(x)\,w'(x) + h(x)\,w(x) = 0$$

und führt die Transformation $x=1/s$ aus. Es ergibt sich:

$$w''(s) + \left[\frac{2}{s} - \frac{1}{s^2}\,p\left(\frac{1}{s}\right)\right] w'(s) + \frac{1}{s^4}\,h\left(\frac{1}{s}\right) w(s) = 0$$

Da der Punkt s=0 ein außerwesentlich singulärer Punkt sein soll, darf der Koeffizient von w(s) dort keinen Pol von höherer als erster Ordnung haben. Deshalb muß für $p(1/s)$ die Entwicklung gelten

$$(33)\qquad p\left(\frac{1}{s}\right) = d_1 s + d_2 s^2 + \cdots$$

Entsprechend muß $h(1/s)$ die Entwicklung haben:

(34) $$h\left(\frac{1}{s}\right) = e_1 s^2 + e_2 s^3 + \cdots$$

Damit der unendlich ferne Punkt ein außerwesentlich singulärer Punkt ist, ist also notwendig und hinreichend, daß p(x) dort eine einfache Nullstelle und h(x) eine von mindestens zweiter Ordnung hat. Da die Funktion p(x) in den singulären Punkten Pole erster Ordnung haben und im Unendlichen verschwinden soll, muß sie im vorliegenden Fall die Gestalt

$$p(x) = \frac{p_1(x)}{x(x-1)(x-a)}$$

haben, wobei der Grad des Zählers wenigstens um Eins niedriger als der des Nenners ist. Für h(x) ergibt sich analog die Form

$$h(x) = \frac{h_1(x)}{x^2(x-1)^2(x-a)^2}$$

wobei der Grad des Zählers jetzt wenigstens um Zwei niedriger als der des Nenners sein muß. Zerlegt man p(x) und h(x) in Partialbrüche, so haben die Koeffizienten der Differentialgleichung die Gestalt:

(35) $$p(x) = \sum_{\nu=1}^{3} \frac{A_\nu}{x - \xi_\nu} \quad ; \quad \xi_1 = 0 \; ; \; \xi_2 = 1 \; ; \; \xi_3 = a$$

(36) $$h(x) = \sum_{\nu=1}^{3} \left[\frac{B_\nu}{(x - \xi_\nu)^2} + \frac{C_\nu}{(x - \xi_\nu)} \right]$$

Aus (34) folgt, daß für

$$x \to \infty \qquad x\,h(x) \to 0$$

geht und deshalb muß auf Grund von (36)

(37) $$C_1 + C_2 + C_3 = 0$$

erfüllt sein. Die Beziehungen (35), (36) und (37) sind ein notwendiges und hinreichendes Kriterium dafür, daß die Differentialgleichung (30) zur FUCHS'schen Klasse gehört[25]. Die Koeffizienten A_ν und B_ν bestimmen sich aus der Differentialgleichung zu

$$A_1 = -\frac{\lambda}{k}a \qquad B_1 = \frac{\lambda}{k}a^2$$

$$A_2 = -\frac{\lambda}{k}(1-a) \qquad B_2 = \frac{\lambda}{k}(1-a)^2$$

$$A_3 = 0 \qquad B_3 = -2$$

Die Fundamentalgleichungen für die Punkte 0, 1 und a sind durch die Beziehung

(38) $$\rho(\rho-1) + A_\nu\rho + B_\nu = 0$$

definiert[25].

Zur Aufstellung der Fundamentalgleichung im unendlich fernen Punkt benötigt man den Koeffizienten von s^{-1} im Ausdruck

$$\frac{2}{s} - \frac{1}{s^2}p\left(\frac{1}{s}\right)$$

und den Koeffizienten von s^{-2} im Ausdruck

$$\frac{1}{s^4}h_1\left(\frac{1}{s}\right).$$

Der Koeffizient von s^{-1} ist

$$2 - \lim_{x\to\infty} x\,p(x)$$

und wegen (35) erhält man:

$$2 - \sum_{\nu=1}^{3} A_\nu$$

Der Koeffizient von s^{-2} ist

$$\lim_{s\to 0}\frac{1}{s^2}h_1\left(\frac{1}{s}\right) = \lim_{x\to\infty} x^2 h_1(x)$$

und mit Hilfe von (36) und (37) läßt sich zeigen, daß

$$\lim_{x\to\infty} x^2 h_1(x) = \sum_{\nu=1}^{3} (B_\nu + \xi_\nu C_\nu)$$

ist. Die Fundamentalgleichung im unendlich fernen Punkt lautet daher:

$$\rho(\rho-1) + (2 - \sum A_\nu)\rho + \sum (B_\nu + \xi_\nu C_\nu) = 0$$

Aus (30) findet man

$$2 - \sum A_\nu = 2 + \frac{\lambda}{k} \quad ; \quad \lim_{x\to\infty} x^2 h_1(x) = \frac{\lambda}{k}$$

In den Punkten 0, 1, a und ∞ ergeben sich so die folgenden Fundamentalgleichungen mit den Wurzeln $\varepsilon, \zeta, \eta, \vartheta$:

$$\varepsilon^2 - \left(1 + \frac{\lambda}{k} a\right)\varepsilon + \frac{\lambda}{k} a^2 = 0 \quad ; \quad \varepsilon_{1,2} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\lambda}{k} a\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(1 + \frac{\lambda}{k} a\right)^2 - 4\frac{\lambda}{k} a^2}$$

$$\zeta - \left(1 + \frac{\lambda}{k}(1-a)\right)\zeta + \frac{\lambda}{k}(1-a)^2 = 0 \quad ; \quad \zeta_{1,2} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\lambda}{k}(1-a)\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(1 + \frac{\lambda}{k}(1-a)\right)^2 - 4\frac{\lambda}{k}(1-$$

$$\eta^2 - \eta - 2 = 0 \quad , \quad \eta_1 = 2 \quad ; \quad \eta_2 = -1$$

$$\vartheta^2 + \left(1 + \frac{\lambda}{k}\right)\vartheta + \frac{\lambda}{k} = 0 \quad ; \quad \vartheta_1 = -\frac{\lambda}{k} \quad ; \quad \vartheta_2 = -1$$

Außerdem gilt:

$$A_1 = 1 - \zeta_1 - \zeta_2 \qquad B_1 = \zeta_1 \zeta_2$$

$$A_2 = 1 - \eta_1 - \eta_2 \qquad B_2 = \eta_1 \eta_2$$

$$A_3 = 1 - \vartheta_1 - \vartheta_2 \qquad B_3 = \vartheta_1 \vartheta_2$$

Multipliziert man p(x) und h(x) mit χ^2 , wobei χ abkürzend für

$$x(x-1)(x-a)$$

steht, dann erhält man

$$p(x)\cdot\psi^3 = \left[(1-\varepsilon_1-\varepsilon_2)(x-1)(x-a)+(1-\zeta_1-\zeta_2)x(x-a)+(1-\eta_1-\eta_2)x(x-1)\right]\cdot\psi$$

$$h(x)\cdot\psi^2 = \varepsilon_1\varepsilon_2(x-1)^2(x-a)^2+\zeta_1\zeta_2x^2(x-a)^2+\eta_1\eta_2x^2(x-1)^2+$$
$$\psi\left[(C_1+C_2+C_3)x^2-((1+a)C_1+aC_2+C_3)x+aC_1\right]$$

und die Differentialgleichung (30) läßt sich auf die Form bringen

$$\psi^2w''+\left[(1-\varepsilon_1-\varepsilon_2)(x-1)(x-a)+(1-\zeta_1-\zeta_2)x(x-a)+(1-\eta_1-\eta_2)x(x-1)\right]\psi w'+$$

(39) $$\left\{\varepsilon_1\varepsilon_2(x-1)^2(x-a)^2+\zeta_1\zeta_2x^2(x-a)^2+\eta_1\eta_2x^2(x-1)^2+\right.$$
$$\left.\psi\left[(C_1+C_2+C_3)x^2-((1+a)C_1+aC_2+C_3)x+aC_1\right]\right\}w=0$$

$h(x)\cdot\psi^2$ muß nach (30) gleich $2a(1-a)x(x-1)+\frac{\lambda}{k}(x-a)^4$ sein.
Ein Koeffizientenvergleich ergibt die 6 Gleichungen:

$$C_1+C_2+C_3=0$$

$$B_1+B_2+B_3-(1+a)C_1-aC_2-C_3=\frac{\lambda}{k}=\vartheta_1\vartheta_2$$

$$-2(1+a)B_1-2aB_2-2B_3+(1+a)\left((1+a)C_1-aC_2-C_3\right)+aC_1=-4\frac{\lambda}{k}a$$

$$(a^2+4a+1)B_1-a^2B_2+B_3-a\left((1+a)C_1-aC_2-C_3\right)-a(1+a)C_1=6\frac{\lambda}{k}a^2+2a(1-a)$$

$$-2a(1+a)B_1+a^2C_1=-4\frac{\lambda}{k}a^3-2a(1-a)$$

$$a^2B_1=\frac{\lambda}{k}a^4$$

Wie man sieht, ist die Bedingung (37) erfüllt, da die erste Gleichung

$$C_1+C_2+C_3=0$$

ergibt. Damit ist der Nachweis erbracht, daß die Differentialgleichung (30) eine Differentialgleichung der FUCHS'schen Klasse mit vier außerwesentlichen Singularitäten in den Punkten 0, 1, a und ∞ ist.
Setzt man abkürzend

$$\mathfrak{A}=aC_1$$

$$\mathfrak{B}=(1+a)C_1+aC_2+C_3\,,$$

so erhält man aus der 2. und 5. Gleichung

$$\Omega = -2\left[1-a+\tfrac{\lambda}{2}a^2(1-a)\right]$$

$$\chi = \varepsilon_1\varepsilon_2 + \zeta_1\zeta_2 + \eta_1\eta_2 - \vartheta_2\vartheta_2$$

Bei Berücksichtigung dieser beiden Ergebnisse und von (37) geht die Differentialgleichung (39) über in:

$$\psi^2 w'' + \left[(1-\varepsilon_1-\varepsilon_2)(x-1)(x-a) + (1-\zeta_1-\zeta_2)x(x-a) + (1-\eta_1-\eta_2)x(x-1)\right]\psi w' +$$

(40)

$$\left[\varepsilon_1\varepsilon_2(x-1)^2(x-a)^2 + \zeta_1\zeta_2 x^2(x-a)^2 + \eta_1\eta_2 x^2(x-1)^2 + \psi(\Omega - \chi x)\right] w = 0$$

Diese Differentialgleichung wurde erstmalig von HEUN[26] untersucht. Sie läßt sich durch die Transformation

$$w(x) = x^{\varepsilon_1}(x-1)^{\zeta_1}(x-a)^{\eta_1}$$

auf eine Normalform zurückführen, deren sämtliche Singularitäten wieder in den Punkten 0, 1, a und ∞ liegen. Setzt man

$$w''(x) = x^{\varepsilon_1}(x-1)^{\zeta_1}(x-a)^{\eta_1}\left[u'' + 2u'\left(\frac{\varepsilon_1}{x} + \frac{\zeta_1}{x-1} + \frac{\eta_1}{x-a}\right) + u\left(\frac{\varepsilon_1(\varepsilon_1-1)}{x^2} + \frac{2\varepsilon_1\zeta_1}{x(x-1)} + \frac{\zeta_1(\zeta_1-1)}{(x-1)^2} + \frac{2\varepsilon_1\eta_1}{x(x-a)} + \frac{\eta_1(\eta_1-1)}{(x-a)^2} + \frac{2\zeta_1\eta_1}{(x-1)(x-a)}\right)\right]$$

$$w'(x) = x^{\varepsilon_1}(x-1)^{\zeta_1}(x-a)^{\eta_1}\left[u' + u\left(\frac{\varepsilon_1}{x} + \frac{\zeta_1}{x-1} + \frac{\eta_1}{x-a}\right)\right]$$

in die Differentialgleichung ein und faßt die Koeffizienten von u'(x) und u(x) zusammen, so wird sie durch

$$x^{\varepsilon_1}(x-1)^{\zeta_1}(x-a)^{\eta_1}\cdot\psi$$

teilbar und geht über in

$$x(x-1)(x-a)\,u'' + \left[(1-(\varepsilon_2-\varepsilon_1))(x-1)(x-a) + (1-(\zeta_2-\zeta_1))x(x-a) + \right.$$

(41)

$$\left.(1-(\eta_2-\eta_1))x(x-1)\right]u' + \left[(\vartheta_1+\varepsilon_1+\zeta_1+\eta_1)(\vartheta_2+\varepsilon_1+\zeta_1+\eta_1)x - q\right]u = 0$$

Setzt man abkürzend

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 1-\gamma \quad ; \quad \vartheta_1+\varepsilon_1+\zeta_1+\eta_1 = \alpha \qquad q = \varepsilon_1(1-\eta_2) + \eta_1(1-\varepsilon_2) +$$

$$\zeta_2 - \zeta_1 = 1-\delta \quad ; \quad \vartheta_2+\varepsilon_2+\zeta_1+\eta_1 = \beta \qquad a\left[\varepsilon_1(1-\zeta_2) + \zeta_1(1-\varepsilon_2)\right] - \Omega$$

so erhält man aus (41) die Normalform der HEUN'schen Differentialgleichung

$$(42)\quad x(x-1)(x-a)\,u'' + \left[(\alpha+\beta+1)x^2 - \{\alpha+\beta+1+\delta(a-1)+a\gamma\}x + a\gamma\right]u' + (\alpha\beta x - q)u = 0$$

Man erkennt jetzt auch die Bedeutung der Wurzeln der Fundamentalgleichungen. Sie bestimmen die Differentialgleichung (42) und damit auch (30) bis auf den Parameter Ω vollständig. In der Umgebung von x=0 wird die Differentialgleichung durch eine Potenzreihe der Form

$$u_1(x) = F(a,q,\alpha,\beta,\gamma,\delta,x) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n x^n$$

gelöst, wobei die Koeffizienten der Reihe durch die Rekursionsformel

$$a(n+1)(\gamma+n)\,c_{n+1} = \left[a(\gamma+\delta+n-1) + \alpha+\beta-\delta+n + \frac{q}{n}\right]n \cdot c_n -$$

(43)

$$\left[(n-1)(n-2) + (n-1)(\alpha+\beta+1) + \alpha\beta\right]c_{n-1} \quad ; \quad c_0 = 1 \quad ; \quad c_1 = \frac{q}{a\gamma}$$

für $n > 1$ gegeben sind. Die Reihe konvergiert für $|x| < 1$, falls γ keine ganze Zahl ≤ 0 ist. Ist γ keine ganze Zahl, so ist

$$u_2(x) = x^{1-\gamma}\,F(a,q,\alpha-\gamma+1,\beta-\gamma+1,2-\gamma,\delta,x) \quad .$$

eine zweite linear unabhängige Lösung. Man erhält sie, indem man mit dem Ansatz

$$u(x) = x^{1-\gamma}\, v(x)$$

in (42) eingeht. Dabei gehen

(44)
$$\begin{aligned} a &\to a & \delta &\to \delta \\ \alpha &\to \alpha-\gamma+1 & q &\to Q = q + (\alpha-\gamma+1)(\beta-\gamma+1) - \\ \beta &\to \beta-\gamma+1 & & \alpha\beta + \delta(1-\gamma)(a-1) \\ \gamma &\to 2-\gamma \end{aligned}$$

über. Die Reihen sind für $|a|>1$ und $x=1$ absolut konvergent, wenn der Realteil von $(\delta-\alpha)<-1$ ist und für $|a|<1$ und $x=a$, wenn der Realteil von $(\alpha+\beta-\gamma-\delta-1)<1$ ist. Falls γ eine ganze Zahl ≥ 1 ist, kann man mit Hilfe von $u_1(x)$ eine zweite linear unabhängige Lösung konstruieren durch

$$u_2 = C\, u_1 \int \frac{e^{-\int p(x)\,dx}}{u_1^2}\, dx$$

(Vergl. [27], S. 240 u. [25], S. 309). $u_2(x)$ enthält dann noch einen logarithmischen Term. Ist γ eine ganze Zahl ≤ 0, so kann man durch die Transformation

$$u(x) = x^{1-\gamma}\, v(x)$$

diesen Fall auf den obigen für $\gamma \geq 1$ zurückführen.
Als allgemeine Lösung der Differentialgleichung (30) wird nun

$$(45)\quad w(x) = D_1 x^{\varepsilon_1}(x-1)^{\delta_1}(x-a)^{\eta_1} u_1(x) + D_2 x^{\varepsilon_2}(x-1)^{\delta_1}(x-a)^{\eta_1} u_2(x)$$

angesetzt. Geht man damit in die Randbedingungen (31) und (32) ein, so erhält man das folgende lineare Gleichungssystem für die Koeffizienten D_1 und D_2:

$$D_1\left\{x_0^{\xi_1}\left[\frac{x_0(x_0-1)}{x_0-a}\left[\left(\frac{\xi_1}{x_0}+\frac{\zeta_1}{x_0-1}+\frac{\eta_1}{x_0-a}\right)u_1(x_0)+u_1'(x_0)\right]+\left[\frac{a(1-a)}{(x_0-a)^2}+\frac{\lambda}{i_2}\right]u_1(x_0)\right]\right\}+$$

$$D_2\left\{x_0^{\xi_2}\left[\frac{x_0(x_0-1)}{x_0-a}\left[\left(\frac{\xi_2}{x_0}+\frac{\zeta_1}{x_0-1}+\frac{\eta_1}{x_0-a}\right)u_2(x_0)+u_2'(x_0)\right]+\left[\frac{a(1-a)}{(x_0-a)^2}+\frac{\lambda}{i_2}\right]u_2(x_0)\right]\right\}=0$$

$$D_1\left\{x^{\xi_1}\left[\frac{x^\varepsilon(x^\varepsilon-1)}{x^\varepsilon-a}\left[\left(\frac{\xi_1}{x^\varepsilon}+\frac{\zeta_1}{x^\varepsilon-1}+\frac{\eta_1}{x^\varepsilon-1}\right)u_1(x^\varepsilon)+u_1'(x^\varepsilon)\right]+\left[\frac{a(1-a)}{(x^\varepsilon-1)^2}+\frac{\lambda}{i_2}+1\right]u_1(x^\varepsilon)\right]\right\}+$$

$$D_2\left\{x^{\xi_2}\left[\frac{x^\varepsilon(x^\varepsilon-1)}{x^\varepsilon-a}\left[\left(\frac{\xi_2}{x^\varepsilon}+\frac{\zeta_1}{x^\varepsilon-1}+\frac{\eta_1}{x^\varepsilon-1}\right)u_2(x^\varepsilon)+u_2'(x^\varepsilon)\right]+\left[\frac{a(1-a)}{(x^\varepsilon-1)^2}+\frac{\lambda}{i_2}+1\right]u_2(x^\varepsilon)\right]\right\}=0$$

Damit es nicht-triviale Lösungen hat, muß die Determinante des Gleichungssystems verschwinden. Dies läßt sich nur für gewisse λ -Werte, nämlich die Eigenwerte, erreichen. Hat man einen Eigenwert gefunden, so kann man aus den Gl. (46) und (47), die nicht unabhängig voneinander sind, zunächst nur das Verhältnis D_1/D_2 bestimmen. Normiert man aber die Lösung (45) so, daß an der Stelle x_0 $w(x_0)=1$ wird, so sind damit auch D_1 und D_2 festgelegt. Da es zu jedem Eigenwert eine Lösung der Form (45) gibt und die partielle Differentialgleichung (18) linear ist, ergibt sich auf Grund des Produktansatzes (21) die allgemeine Lösung von (18) zu

$$x(z,\infty)-x(z,t)=\sum_{n=1} g_n w_n(z)\, e^{-\frac{\lambda_n}{H}t} \tag{48}$$

mit noch unbestimmten Koeffizienten g_n.

Da die Konzentrationen am Kolonnenkopf häufig sehr nahe bei 1 liegen, ist es für eine gute Konvergenz der Reihen manchmal zweckmäßiger, die Lösungen der Differentialgleichung (30) in der Umgebung des singulären Punktes x=1 aufzusuchen. Dazu setzt man x=1-x' in (30) ein und erhält die Differentialgleichung

$$(30a)\quad w''(x') - \frac{\lambda}{k_2}\frac{x'-(1-a)}{x'(x'-1)}w'(x') + \frac{2a(1-a)x'(x'-1)+\frac{\lambda}{k_2}(x'-(1-a))^4}{x'^2(x'-1)^2(x'-a)^2}w(x') = 0$$

Mit a'=1-a hat sie formal die gleiche Form wie (30) und auch die Lösungen können ebenso konstruiert werden.
Für den Fall, daß $\alpha,\beta,\gamma,\delta,\varepsilon,\zeta,\eta,\vartheta,q$ komplex werden, sind Realteil von

$$x^{\varepsilon_1}(x-1)^{\zeta_1}(x-a)^{\eta_1}\mu_1(x)$$

und

$$x^{\varepsilon_2}(x-1)^{\zeta_1}(x-a)^{\eta_1}\mu_2(x)$$

Lösungen der Differentialgleichung (30), da die Koeffizienten der Differentialgleichung reell sind.-
Die Lösung des Randwertproblems erfolgte bisher unter der Voraussetzung L/V=1. Für $0 < L/V < 1$ zerlegt man, wie im Falle der stationären Konzentrationsprofile,

$$\frac{Ax^2+Bx+C}{1+(\alpha-1)x} \quad \text{in} \quad -\frac{L}{V}\frac{(x-\nu_1)(x-\nu_2)}{x+\omega}$$

und erhält aus (27)

$$(49)\quad w''(x) - \frac{V}{L}\frac{\lambda}{k_2}\frac{x+\omega}{(x-\nu_1)(x-\nu_2)}w'(x) + \frac{\frac{V}{L}\frac{\lambda}{k_2}(x+\omega)^4 - 2\omega(1+\omega)\frac{V}{L}(x-\nu_1)(x-\nu_2)}{(x-\nu_1)^2(x-\nu_2)^2(x+\omega)^2}w(x) = 0$$

Die Transformation

$$x = (\nu_2-\nu_1)x' + \nu_1 \quad ; \quad x' = \frac{x-\nu_1}{\nu_2-\nu_1}$$

führt r_1 in 0 und r_2 in 1 über. Auf die Differentialgleichung (49) angewandt erhält man:

$$(50)\quad \omega''(x') - \frac{V}{L}\frac{\lambda}{k_2}\frac{x'-a'}{x'(x'-1)}\omega'(x') + \frac{\frac{V}{L}\frac{\lambda}{k_2}(x'-a')^4 - \Theta x'(x'-1)}{x'^2(x'-1)^2(x'-a')^2}\omega(x') = 0$$

mit

$$a' = \frac{\omega + r_1}{r_1 - r_2} \quad ; \quad \Theta = \frac{2\frac{V}{L}\omega(1+\omega)}{(r_2-r_1)^2}$$

Diese Differentialgleichung gehört auch zur FUCHS'schen Klasse. Der Lösungsweg ist dem der Differentialgleichung (30) völlig analog.-

4.23 Diskussion der zeitabhängigen Lösung und rechnerische Ergebnisse

Bezeichnet man sie Folge der Eigenwerte mit $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \cdots$ wobei stets $\lambda_{n-1} < \lambda_n$ sein soll, und die entsprechenden Eigenfunktionen mit $w_n(z)$, so kann man nach den vorangegangenen Ergebnissen als Lösung der partiellen Differentialgleichung (18) ansetzen:

$$(48)\quad x(z,\infty) - x(z,t) = \sum_{n=1} g_n \omega_n(z)\, e^{-\frac{\lambda_n}{H}t}$$

Steigt die Folge der Eigenwerte rasch an, so ist nach langer Zeit nur noch der Term mit dem kleinsten Eigenwert λ_1 für das Zeitverhalten der Kolonne bestimmend, so daß auch bei einer nicht-linearen Gleichgewichtskurve die Konzentrationen sich ihren neuen stationären Werten nach einem Zeitgesetz

$$x(z,\infty) - x(z,t) \approx g_1 \omega_1(z)\, e^{-\frac{\lambda_1}{H}t}$$

nähern. Das bedeutet, daß nach hinreichend langer Zeit

$$\frac{x(z_1,\infty)-x(z_1,t)}{x(z_2,\infty)-x(z_2,t)} = \frac{\sum_m g_m w_m(z_1)\, e^{-\frac{\lambda_m}{H}t}}{\sum_m g_m w_m(z_2)\, e^{-\frac{\lambda_m}{H}t}}$$

an zwei beliebigen Stellen z_1 und z_2 der Kolonne einem zeitlich konstanten Wert

$$\frac{g_1 w_1(z_1)\, e^{-\frac{\lambda_1}{H}t}}{g_1 w_1(z_2)\, e^{-\frac{\lambda_1}{H}t}} = \frac{w_1(z_1)}{w_1(z_2)}$$

zustrebt. Trägt man $x(z,\infty)-x(z,t)$ an den beiden Stellen halblogarithmisch gegen die Zeit auf, so erhält man parallele Geraden.

Die Zeitkonstanten in den Exponentialfunktionen sind durch $\frac{H}{\lambda_1}, \frac{H}{\lambda_2}, \frac{H}{\lambda_3}, \cdots$ usw. gegeben. Zeitliche Konzentrationsänderungen werden deshalb in der Kolonne umso langsamer ablaufen, je größer der Betriebsinhalt H der Kolonne ist. Für die in Tab. I

Tabelle I

k= 0,12 Mol/min.cm	;	V= 1,4283 Mol/min
L/V= 1	;	α = 1,227
y_o= 0,315	;	x^E= 0,9928
Z= 353 cm		

angegebenen Daten sind die ersten Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ und die zugehörigen auf 1 normierten Eigenfunktionen w_1, w_2, w_3 berechnet worden. Die Abb. 6 gibt das zugehörige stationäre Endkonzentrationsprofil (Kurve für L/V=1) und die Abb. 7 die drei Eigenfunktionen wieder. Es ist:

$$\lambda_1 = 1{,}14\cdot10^{-3} \quad \text{Mol/min·cm}$$
$$\lambda_2 = 3{,}98\cdot10^{-3} \quad "$$
$$\lambda_3 = 9{,}69\cdot10^{-3} \quad "$$

Rechnet man mit einem Betriebsinhalt der Kolonne von etwa $3{,}2\cdot10^{-2}$ Mol/cm, so ergeben sich für dieses spezielle Beispiel die Zeitkonstanten:

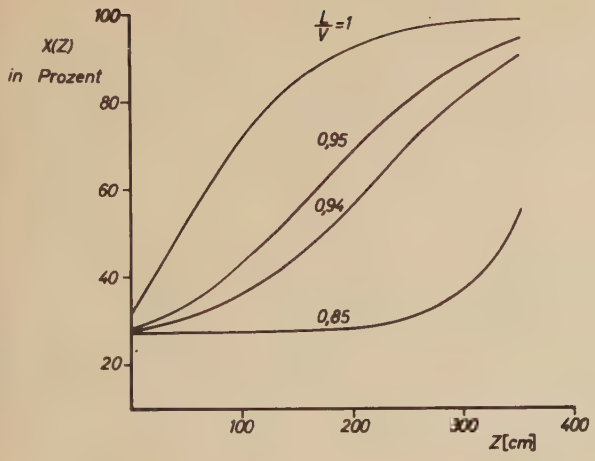

Abb. 6 Stationäre Konzentrationsprofile

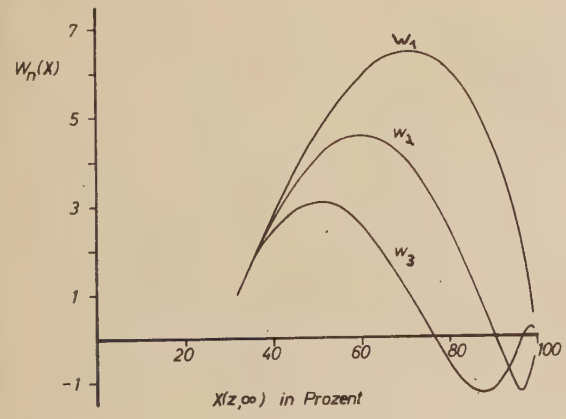

Abb. 7 Verlauf der Eigenfunktionen

$$\frac{H}{\lambda_1} = 28{,}1 \text{ min}$$

$$\frac{H}{\lambda_2} = 8{,}0 \text{ "}$$

$$\frac{H}{\lambda_3} = 3{,}3 \text{ "}$$

Da die Zeitkonstanten verhältnismäßig schnell abfallen, wird die Abweichung vom Endkonzentrationsprofil nach einiger Zeit im wesentlichen durch die erste Eigenfunktion bestimmt. Am Anfang einer sprungförmigen Änderung des Flüssigkeits-Dampf-Verhältnisses spielen natürlich auch die anderen Eigenfunktionen eine Rolle. Ändert man z.B. das Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis sprungförmig von L/V= 0,95 auf L/V=1 (Abb. 6), so wird x(z,0) durch die Kurve für L/V= 0,95 und x(z,∞) durch die Kurve für L/V= 1 dargestellt. Trägt man nun x(z, ∞)-x(z,0) gegen x(z, ∞) auf, so erhält man die Kurve in Abb. 8. Nach Gl. (48) muß sich

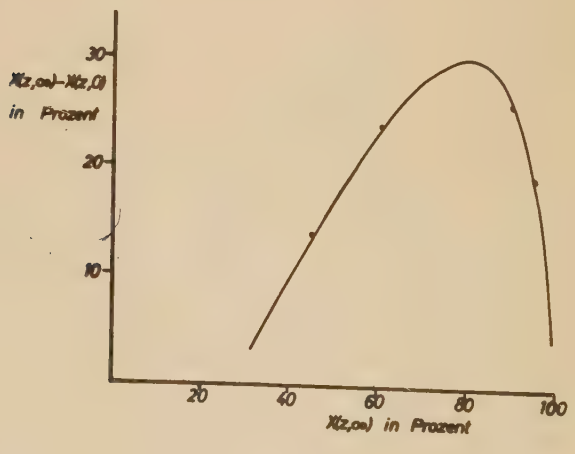

Abb. 8

diese Kurve wegen t=0 darstellen lassen durch:

$$x(z,\infty) - x(z,0) = \sum_{n} g_n w_n(z)$$

Man findet, daß sich dieser Kurvenverlauf im wesentlichen schon durch die ersten drei Eigenfunktionen mit den folgenden Koeffizienten wiedergeben läßt:

$$x(z,\infty) - x(z,0) = 0{,}0605 \cdot w_1 - 0{,}0270 \cdot w_2 - 0{,}0002 \cdot w_3$$

Der Einfluß der dritten Eigenfunktion ist wegen $g_3 = 0{,}0002$ sehr gering. Die zeitliche Änderung der Konzentrationen längs der Kolonne wird dann durch

$$x(z,\infty) - x(z,0) = 0{,}0605 \cdot w_1 e^{-\frac{\lambda_1}{H}t} - 0{,}0270 \cdot w_2 \cdot e^{-\frac{\lambda_2}{H}t} - 0{,}0002\, e^{-\frac{\lambda_3}{H}t}$$

beschrieben. Natürlich dürfen die Konzentrationsunterschiede zwischen Anfangs- und Endkonzentrationsprofil nicht zu groß werden, da die Näherung (13) erfüllt sein muß. Immerhin zeigt das Beispiel, daß die Theorie noch Konzentrationsunterschiede von etwa 30 Mol-Prozent erlaubt.

Da die Abweichungen vom stationären Endkonzentrationsprofil nach hinreichend langer Zeit durch die erste Eigenfunktion bestimmt werden, liegt die Stelle längster Einstellzeit der Kolonne beim Maximum der ersten Eigenfunktion; hier im Beispiel bei etwa 70 Mol-Prozent des stationären Endkonzentrationsprofiles. Nach Abb. 6 entspricht das einer Höhe in der Füllkörperkolonne von etwa 95 cm. Die zweite Eigenfunktion hat bei 90 Mol-Prozent eine Nullstelle. Bedenkt man, daß die dritte Eigenfunktion nach sehr kurzer Zeit abgeklungen sein wird, dann findet man, daß es eine Stelle in der Kolonne gibt, an der die Konzentrationsänderungen exponentiellen Verlauf haben. Diese Stelle liegt im vorliegenden Beispiel bei etwa 180 cm Höhe der Füllkörperpackung.

Die Differentialgleichung (27) und die Randbedingungen (28) und (29) sind in dimensionsloser Form geschrieben und vollständig durch die Angabe der Zahlen x_0, x^E, α und L/V bestimmt. Diesen vier Zahlen wird durch die Differentialgleichung und die Randbedingungen eine Folge von Zahlen $\frac{\lambda_1}{h}, \frac{\lambda_2}{h}, \frac{\lambda_3}{h}, \ldots$

und eine Reihe von Eigenfunktionen w_1, w_2, w_3, ... zugeordnet. Man sieht, daß weder die Höhe der Kolonne noch die Stoffaustauschzahl und die absoluten Größen von L und V bei der Berechnung der Eigenfunktionen und der verallgemeinerten Eigenwerte $\frac{\lambda_1}{k}$, $\frac{\lambda_2}{k}$, ... eingehen. Da die Größen x_o, x^E, α und L/V nach Gl. (12a) nur den Wert von $\frac{k}{V}Z$ festlegen, haben alle Kolonnen mit demselben $\frac{k}{V}Z$ -Wert die gleichen Eigenfunktionen und verallgemeinerten Eigenwerte.

Bei der Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen gehen nur Parameter ein, die das stationäre Endkonzentrationsprofil der Kolonne bestimmen, wie z.B. x_o, α , L, V, k. Die Lösung (48) beschreibt daher auch das Zeitverhalten einer Kolonne bei sprungförmiger Änderung von x_o, V oder k.

Das Anfangskonzentrationsprofil geht lediglich bei der Bestimmung der Koeffizienten g_n in die Rechnungen ein und muß kein stationäres Konzentrationsprofil sein.

Sind die Konzentrationsunterschiede zwischen Anfangs- und Endprofil so groß, daß die Näherung (13) nicht mehr erlaubt ist, so sind nach hinreichend langer Zeit immerhin die Konzentrationsabweichungen vom Endprofil durch w_1 bis auf einen konstanten Faktor bekannt. Außerdem klingen die Abweichungen mit $e^{-\frac{\lambda_1}{k}t}$ ab.

Der kleinste Eigenwert und die erste Eigenfunktion beeinflussen

Tabelle II

Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis	1. Eigenwert Mol/min·cm	2. Eigenwert Mol/min·cm	3. Eigenwert Mol/min·cm
1,00	$1{,}14\cdot10^{-3}$	$3{,}98\cdot10^{-3}$	$9{,}69\cdot10^{-3}$
0,94	$3{,}16\cdot10^{-4}$	$3{,}23\cdot10^{-3}$	$8{,}22\cdot10^{-3}$
0,85	$1{,}81\cdot10^{-3}$	$4{,}12\cdot10^{-3}$	$8{,}72\cdot10^{-3}$

das dynamische Verhalten einer Kolonne am nachdrücklichsten. Deshalb gibt ihre Kenntnis schon wichtige Informationen.

Der erste Eigenwert hängt bei sonst konstantgehaltenen Parametern (s. Tab. I) sehr empfindlich vom Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis L/V ab, die weiteren Eigenwerte dagegen nicht. In der Tabelle II sind für drei verschiedene Flüssigkeits- Dampf-Verhältnisse die ersten drei Eigenwerte eingetragen. Die zugehörigen stationären Konzentrationsprofile gibt die Abb. 6 wieder. Der erste Eigenwert ist bei L/V=0,94 etwa 3,5 mal kleiner als der beim L/V-Verhältnis 1. Er steigt jedoch bis L/V= o,85 wieder stark an. Dagegen ändern sich die beiden weiteren Eigenwerte relativ wenig. Das unterschiedliche Zeitverhalten

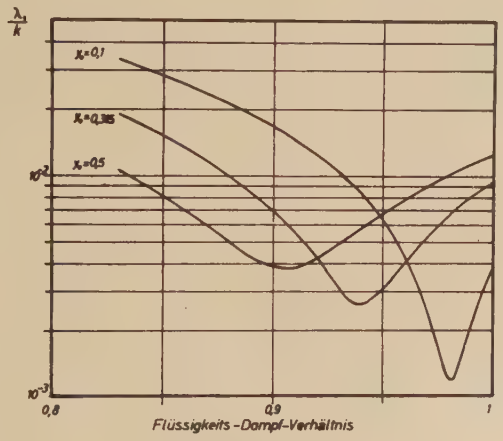

Abb. 9 Verlauf des kleinsten Eigenwertes in Abhängigkeit vom Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis

der Kolonne ist daher in ganz hohen Maße auf die Abhängigkeit des ersten Eigenwertes vom Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis zurückzuführen. Den vollständigen Verlauf von λ_1 zwischen L/V=1 und L/V= 0,83 gibt die Abb. 9 (mittlere Kurve) wieder, in der allerdings statt λ_1 $\frac{\lambda_1}{k}$ gegen L/V aufgetragen ist. Es existiert danach ein Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis, bei dem der kleinste Eigenwert ein Minimum annimmt (im Beispiel bei L/V=

0,94). Arbeitet eine Kolonne in der Umgebung dieses Minimums, so klingen Störungen, d.h. kleine Abweichungen vom stationären Konzentrationsverlauf, nur relativ langsam ab. Auch dauert z.B. die Einstellung des stationären Zustandes beim Sprung von L/V=1 auf L/V=0,94 länger als beim Sprung von L/V=0,94 auf 1.
Rechts vom Minimum einer Kurve hat man also bei Sprüngen zu kleinen L/V-Verhältnissen kleine Eigenwerte und damit relativ langsame Konzentrationsänderungen und bei Sprüngen zu großen L/V Verhältnissen größere Eigenwerte und damit relativ schnelle Konzentrationsänderungen. Entsprechend ist es links vom Minimum gerade umgekehrt.
Arbeitet eine Kolonne bei Flüssigkeits-Dampf-Verhältnissen in der Nähe des Minimums, so ist es beim Anfahren der Kolonne unter Umständen günstiger, zunächst ein L/V-Verhältnis von 1 einzustellen und erst nach Erreichen der gewünschten Kopfkonzentrationsauf das endgültige L/V-Verhältnis umzustellen. Dies

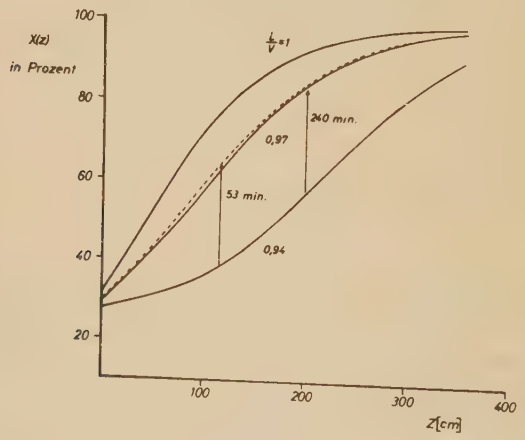

Abb.10

sei an einem speziellen Beispiel erläutert. In Abb. 10 sind die ausgezogenen Kurven stationäre Konzentrationsprofile für

die angegebenen L/V-Verhältnisse. Die Kolonne soll stationär beim L/V-Verhältmis 0,97 betrieben werden und das Ausgangsprofil sei die untere Kurve. Stellt man sofort das L/V-Verhältnis 0,97 ein, dann erreicht man das stationäre Konzentrationsprofil nach etwa 240 min (d.h. die Abweichungen von den stationären Endwerten sind kleiner 1 Promille). Stellt man jedoch erst das L/V-Verhältnis 1 ein, so hat das sich zeitlich ändernde Konzentrationsprofil nach etwa 50 min den gestrichelten Verlauf. Der Verlauf beider Kurven ist sehr ähnlich und die Kopfkonzentrationen sind für beide Kurven gerade gleich. Schaltet man nun auf das L/V-Verhältnis 0,97 um, so hat man die Einstellzeit der Kolonne von 240 auf etwa 50 min verkürzt.
In der Abb. 9 sind noch zwei weitere Kurven eingetragen, die sich von den mittleren Kurve nur durch die anders gewählten Dampfkonzentrationen y_o unterscheiden. Sie zeigen, daß die kleinsten Eigenwerte auch recht stark von y_o abhängen. Das Minimum der Kurven verlagert sich mit abnehmender Konzentration in Richtung L/V=1 und der Kurvenverlauf in der Nähe des Minimums wird zunehmend steiler.
Einen Überblick über die Abhängigkeit des kleinsten Eigenwertes vom Trennfaktor α geben die beiden in Abb. 11 dargestellten Kurven. Bei der Berechnung der Kurven wurde festgelegt, daß beim Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis 1 immer eine Anreicherung von 10 auf 99 bzw. von 50 auf 99 Mol-Prozent stattfindet. Wenn man die Konzentrationen x_o und x^E in dieser Weise fest vorgibt, so bedeutet das natürlich, daß man es bei Änderung des Trennfaktors α stets mit einer anders dimensionierten Kolonne zu tun hat. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß der erste Eigenwert sehr stark mit dem Trennfaktor variiert. Besonders bei sehr kleinen Trennfaktoren und hohen Anreicherungen kann man lange Einstellzeiten erwarten. Die zweite Kurve für x_o=0,5 zeigt, daß man durch Verzicht auf hohe Anreicherungen die Einstellung des stationären Zustandes beschleunigen kann.

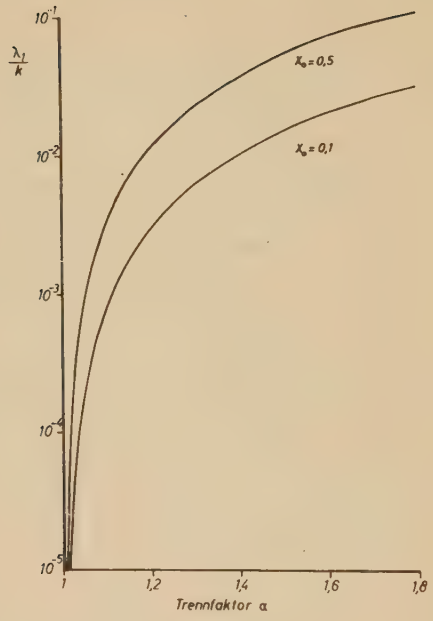

Abb. 11

Abschließend sei bemerkt, daß die hier abgeleiteten Lösungen (48) der Differentialgleichungen (1,2) diese natürlich nur befriedigen, wenn die Näherung (13) gut erfüllt ist. Diese Näherung stellt gegenüber der Näherung (5), die bisher bei der Lösung des Systems (1,2) üblich war, eine wesentliche Verbesserung dar, da nun in die theoretischen Untersuchungen auch hyperbelförmige Gleichgewichtskurven einbezogen werden können.

Das Wesen der Näherung (13) soll an Hand der Abb. 12 noch etwas erläutert werden. Die eingezeichnete Gleichgewichtskurve soll von der Form

$$y_g = \frac{\alpha x(z,t)}{1 + (\alpha - 1)\, x(z,t)}$$

sein. $x(z, \infty)$ ist der Endkonzentrationswert, dem die Konzentration an der Stelle z der Kolonne im Laufe der Zeit zustrebt. $x(z,t)$ ist die dort zur Zeit t herrschende Konzentration.

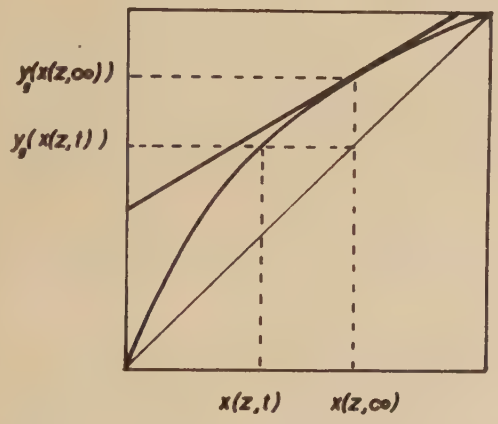

Abb. 12

Man kann $y_g(x)$ in eine Taylor-Reihe um $x(z, \infty)$ entwickeln und nach dem linearen Glied abbrechen:

$$y_g(x(z,t)) = y_g(x(z,\infty)) - \left(\frac{dy_g}{dx}\right)_{x(z,\infty)} [x(z,\infty) - x(z,t)]$$

Der Faktor $\frac{dy_g}{dx}$ im zweiten Glied ist die Steigung der Gleichgewichtskurve an der Stelle $x(z, \infty)$:

$$\frac{\alpha}{[1 + (\alpha - 1)\, x(z,\infty)]^2}$$

Zur Berechnung der Differenz

$$y_g(x(z,\infty)) - y_g(x(z,t)) = \frac{\alpha x(z,\infty)}{1+(\alpha-1)x(z,\infty)} - \frac{\alpha x(z,t)}{1+(\alpha-1)x(z,t)} \approx \frac{\alpha}{[1+(\alpha-1)x(z,\infty)]^2}[x(z,\infty)-x(z$$

wird also der Verlauf der Gleichgewichtskurve in der Umgebung des Punktes x(z, ∞) durch eine Gerade mit der Steigung der Tangente ersetzt. Jeder Endkonzentrationswert, der längs der Kolonne auftritt, erhält eine für seine Umgebung gültige Steigung zugeordnet. Die Näherung (5) ordnete allen Endkonzentrationswerten längs der Kolonne eine einzige Steigung zu. Daher muß man sich bei dieser Näherung auf kleine Abschnitte einer realen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtskurve beschränken, denn sie ist nur dann erlaubt, wenn alle Konzentrationen in einem Bereich der Gleichgewichtskurve liegen, in dem die Steigung praktisch konstant ist.
Die lineare Gleichgewichtskurve (5) ist ein Sonderfall der Näherung (13), der eintritt, wenn man

$$S(z) = \frac{\alpha}{[1+(\alpha-1)x(z,\infty)]^2} = m = \text{const}$$

setzt. Führt man diese Vereinfachung in die Differentialgleichung (23) ein, so erhält man eine gewöhnliche Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten:

$$w''(z) - \left[\frac{k_2}{L}(m-\frac{L}{V}) - \frac{\lambda}{L}\right] w'(z) + \frac{k_2}{V}\frac{\lambda}{L}\, w(z) = 0$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung in Verbindung mit den beiden vereinfachten Randbedingungen (24) und (25)

$$w'(0) = \frac{k_2}{L}\left[m - \frac{\lambda}{k_2}\right] w(0)$$

$$w'(Z) = \frac{k_2}{L}\left[m - \frac{\lambda}{k_2} - 1\right] w(Z)$$

entspricht dem von MARSHALL und PIGFORD[11] und RICE[12] behandelten Problem.

Die Rechnungen zur vorliegenden Untersuchung wurden auf der IBM 7040 am Rechenzentrum Göttingen ausgeführt. Es wurden Programme zur Berechnung der stationären Konzentrationsprofile sowie zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen aufgestellt.-

5 Experimentelle Untersuchungen

5.1 Versuchsanordnung

Über die Versuchsanordnung wurde bereits an anderer Stelle[20,28] berichtet, so daß hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben wird.
Die Versuchskolonne besteht aus einem korrosionsbeständigen Stahlrohr mit einer Füllung aus Glas-Raschig-Ringen mit den Abmessungen 4 × 4 mm. Das Kolonnenrohr hat eine Gesamthöhe von 3900 mm und einen Durchmesser von 75 mm. Es setzt sich aus 4 Teilstücken zusammen, die durch 3 Zwischenstücke miteinander verbunden sind.
Die Packungshöhen in den 4 Teilstücken sind gegenüber den früher angegebenen Werten etwas abgeändert worden. Am unteren Ende eines jeden Teilstückes wurde zusätzlich ein ebenes ringförmiges Drahtnetz eingebaut, das bündig mit der Rohrwand abschließt. Dadurch sind die Packungshöhen in den einzelnen Abschnitten genau definiert.
Das Kolonnenrohr trägt am unteren Ende die ebenfalls aus korrosionsfestem Stahl gefertigte Blase. Sie faßt etwa 25 Liter. Als Destillationsaufsatz wird ein Flüssigkeitsteiler benutzt. Mit ihm kann über einen elektronischen Zeitgeber das Kondensat auf die Rücklauf- und Erzeugnisleitung verteilt und das

entsprechende Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis eingestellt werden.
Zur Vermeidung von Wärmeverlusten an die Umgebung ist das Kolonnenrohr mit einen adiabatischen Mantel umgeben.
Die Zwischenstücke enthalten Vorrichtungen zur Probenahme.
An den 3 Probenahmestellen und am Kolonnenkopf werden bei Betrieb der Kolonne kleine Flüssigkeitsströme abgezweigt und einem Analysengerät zur Messung der Dielektrizitätskonstanten zugeführt. Das Analysengerät registriert automatisch eine der Dielektrizitätskonstanten entsprechende Spannung, aus der dann die Konzentration der Mischung ermittelt werden kann. Die Flüssigkeit durchläuft das Meßgerät und tritt an denselben Stellen wieder in die Kolonne ein. Dadurch wird die Massenbilanz der Kolonne nicht verändert.-

5.2 Messung stationärer Konzentrationsprofile

Die Versuche wurden unter Verwendung des Gemisches Benzol-Trichloräthylen ausgeführt. Dieses Gemisch hat einen über den ganzen Konzentrationsbereich nahezu konstanten Trennfaktor[21] von $\alpha = 1{,}23$ und besitzt daher eine annähernd hyperbelförmige Gleichgewichtskurve. Messungen mit diesem Gemisch sind deshalb gut zum Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen des vorigen Abschnitts geeignet.
Zu Anfang einer jeden Messung wurde die Kolonne geflutet. Dadurch wird eine gleichmäßige und gute Benetzung der Füllkörperpackung mit dem Gemisch erreicht.
Nach Beendigung des Flutens wurde über den Heizstrom der Blasenheizung ein bestimmter Durchsatz eingestellt und mit der beschriebenen Meßanordnung die Annäherung der Konzentrationen an die stationären Werte verfolgt.
Das Einlaufen der Konzentrationen in stationäre Endwerte bei Flüssigkeits-Dampf-Verhältnissen < 1 wird durch die ständige Rückführung des Destillats in die Kolonnenblase möglich.

Der stationäre Zustand der Kolonne ist erreicht, wenn die Konzentrationen an den einzelnen Meßstellen sich zeitlich nicht mehr ändern.
Für die Flüssigkeits-Dampf-Verhältnisse 1 und 0,938 wurden die stationären Konzentrationen am Kolonnenkopf, am unteren Ende des Kolonnenrohres und an den 3 Meßstellen längs der Kolonne gemessen. Die erhaltenen Meßdaten sind in der Tabelle III

Tabelle III

Durchsatz Mol/min	L/V	Höhe der Füllkörperpackung (cm)	Molenbruch Benzol
1,452	1,00	0	0,306
		88	0,708
		180	0,924
		272	0,980
		353	0,994
1,428	0,938	0	0,291
		88	0,355
		180	0,537
		272	0,793
		353	0,928

zusammengefaßt. Die Konzentrationen sind auf 0,3 Mol-Prozent genau bestimmt. Die Bestimmung des Durchsatzes erfolgte durch Messung der pro Zeiteinheit kondensierten Flüssigkeitsmenge am Kolonnenkopf.

5.3 Messung des Betriebsinhaltes der Kolonne

Der Betriebsinhalt der Kolonne wurde bei verschiedenen Durch-

sätzen unter Verwendung von reinem Benzol und Trichloräthylen bestimmt. Zur Messung wurde eine bestimmte Menge Benzol oder Trichloräthylen in einem Glaskolben eingewogen und mit Hilfe eines besonders konstruierten metallischen Übergangsstückes am unteren Ende des Kolonnenrohres angesetzt. Darauf folgte das Aufheizen und Fluten der Kolonne. Nach der Bestimmung des Durchsatzes wurde ein in dem Übergangsstück befindlicher Schieber geschlossen, so daß weder Dampf in die Kolonne einströmen noch Flüssigkeit aus der Kolonne ablaufen konnte. Das Entstehen eines Überdruckes in der Glasblase ließ sich durch Anschluß eines Kühlers verhindern. Nach Abkühlung des Blaseninhaltes wurde wieder gewogen. Aus der Differenz der Gewichte des Glaskolbens zu Anfang und zu Ende des Versuches konnte der Betriebsinhalt der Kolonne ermittelt werden. Die gemessenen Daten sind in der Abb. 13 dargestellt. Bei gleichen Durchsätzen

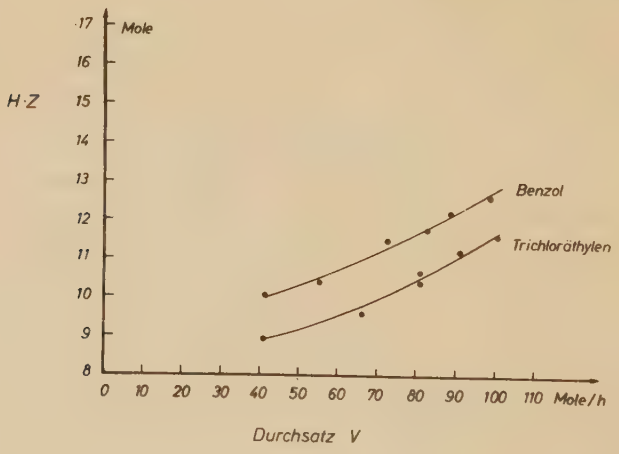

Abb. 13 Abhängigkeit des Betriebsinhaltes einer Füllkörperkolonne vom Durchsatz.

liegt der Betriebsinhalt von reinem Benzol stets etwa um 10 Prozent höher als der vom reinen Trichloräthylen. Bei Mischungen

kann man Werte für den Betriebsinhalt erwarten, die zwischen den beiden Kurven liegen. Da die Dampfmenge in der Kolonne gegen die Flüssigkeitsmenge vernachlässigt werden kann, kann man - gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit über die Füllkörperpackung vorausgesetzt - aus den gemessenen Daten die Größe von H bestimmen.-

5.4 Zeitlicher Konzentrationsverlauf bei sprunghafter Änderung des Flüssigkeits-Dampf-Verhältnisses.

Die zeitliche Änderung der Konzentrationen an den 4 Meßstellen der Versuchskolonne nach einer sprunghaften Änderung des Flüssigkeits-Dampf-Verhältnisses L/V von 0,83 auf 1 zeigt die Abb. 14. In ihr - wie auch in den folgenden Abbildungen - sind

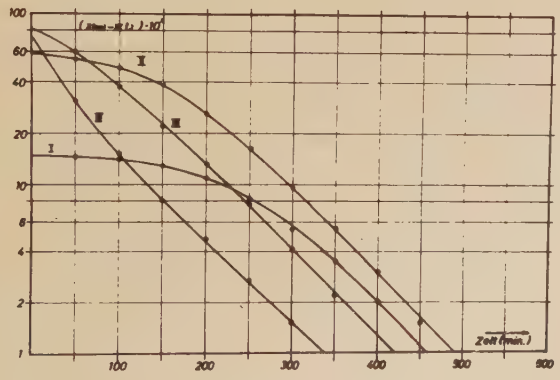

Abb. 14

die Abweichungen der Konzentrationen von den stationären Endwerten halblogarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Die Meß-

stellen sind fortlaufend von unten nach oben mit I, II, III und IV (Kolonnenkopf) bezeichnet.
Die Kolonne war vor der sprunghaften Änderung in einem stationären Zustand . Der Übergang in den neuen stationären Zustand dauert etwa 500 min. Während des Überganges sind die Konzentrationen zu gleicher Zeit noch verschieden weit von ihren stationären Endwerten entfernt.
An allen Meßstellen findet man nach hinreichend langer Zeit ein exponentielles Abklingen der Konzentrationsabweichungen mit einer einheitlichen Zeitkonstanten.
Stellt man nach Erreichen des neuen stationären Zustands das Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis wieder sprunghaft auf den Wert von 0,83 zurück, so erhält man den Kurvenverlauf der Abb. 15

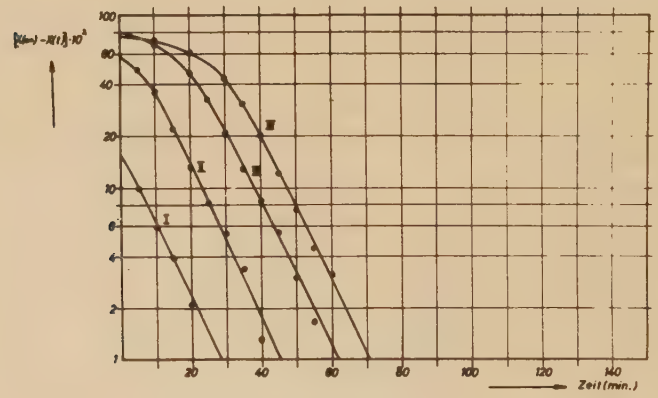

Abb. 15

Es zeigt sich, daß der alte Ausgangszustand viel schneller erreicht wird, obwohl die Konzentrationsdifferenzen bei beiden Übergängen dieselben sind. Die Einstellgeschwindigkeit bzw. die Endneigung der Kurven hängt somit vom Flüssigkeits-Dampf-

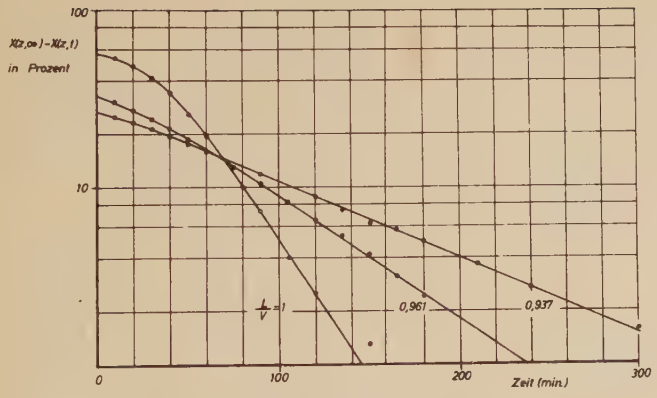
100
X(z,∞)-X(z,t)
in Prozent
10
0
100
200
300
Zeit (min.)
t/V=1
0,961
0,937

Abb. 16

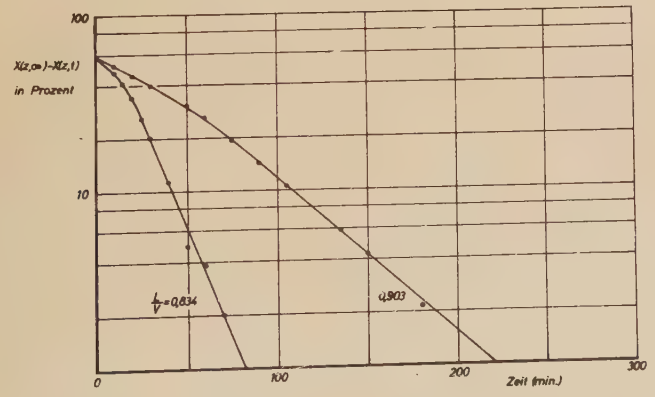
100
X(z,∞)-X(z,t)
in Prozent
10
0
100
200
300
Zeit (min.)
t/V=0,834
4,903

Abb. 17

Verhältnis ab. Zur genaueren Untersuchung dieser Abhängigkeit wurde in 5 weiteren Versuchen das Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis sprunghaft auf 1; 0,961; 0,937; 0,903 und 0,834 umgestellt und der Konzentrationsverlauf an der Meßstelle II gemessen. Die Abb. 16 und 17 geben den bei den Versuchen erhaltenen Verlauf der Konzentrationsabweichungen wieder. Zu jedem Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis ergeben sich andere Endsteigungen der Kurven. Alle Versuche wurden bei einem Durchsatz von 86 Mol/h ± 4 Prozent ausgeführt. Obwohl bei jedem Versuch das gleiche Einsatzgemisch benutzt wurde, war die Dampfkonzentration y_o am unteren Säulenende von Versuch zu Versuch verschieden, da zu jedem Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis eine andere mittlere Zusammensetzung des Betriebsinhaltes gehört. Die Dampfzusammensetzung y_o lag beim L/V-Verhältnis 1 bei etwa 28 Mol-Prozent und beim L/V-Verhältnis 0,83 bei 40 Mol-Prozent.-

5.5 Vergleich experimenteller Daten mit theoretischen Ergebnissen.

Die in Tab. III, S. 45, angegebenen gemessenen Konzentrationsprofile bieten die Möglichkeit eines Vergleichs mit berechneten Kurven. Nach Gl. (12a) , S. 12, ist ein stationäres Konzentrationsprofil durch die Angabe der 6 Parameter α , x_o, x^E, L/V, V und Z vollständig bestimmt. Setzt man die experimentellen Daten für diese Parameter in Gl. (12a) ein, so berechnet man daraus für beide Versuche eine Stoffaustauschzahl von k= 0,135 Mol/min·cm. Nun kann man den Verlauf der theoretischen Kurven nach Gl. (12) berechnen, und die Abb. 18 zeigt, daß die gemessenen Konzentrationswerte zwischen x_o und x^E gut mit dem Verlauf der berechneten Kurven übereinstimmen. Dies berechtigt zu der Annahme, daß der in Abschnitt 2 eingeführte Ansatz für i(x,y) das Wesentliche des Stoffaustauschs in der Füllkörperkolonne erfaßt.
Zu bemerken ist noch, daß bei einem Konzentrationsverlauf nach Gl. (12) das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens längs

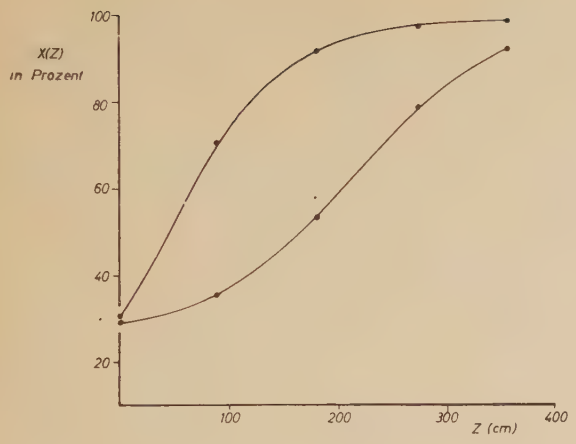

Abb. 18 Vergleich gemessener und berechneter Konzentrationsprofile.

der Kolonne nicht konstant ist. Auf die Tatsache, daß ein konzentrationsunabhängiges Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens nur in Sonderfällen zu erwarten ist, hatte bereits viel früher JOST[2] auf Grund von theoretischen Überlegungen hingewiesen.
Im Abschnitt 4.23 hatte sich bei der Diskussion der zeitabhängigen Lösungen (48) ergeben, daß auch bei nichtlinearen Gleichgewichtskurven sich die Konzentrationen ihren stationären Endwerten - von einer gewissen Anlaufphase abgesehen- nach einem Zeitgesetz

$$x(z,\infty) - x(z,t) \sim e^{-\frac{\lambda_1}{H}t}$$

nähern. Bei Messung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs an mehreren Stellen der Kolonne kann man daher für die halblogarithmische Auftragung von $x(z, \infty) - x(z,t)$ gegen t parallele

Geraden mit einer Steigung - $\frac{\lambda_1}{H}$ erwarten. Dieses theoretische Ergebnis wird durch den gemessenen Kurvenverlauf der Abb. 14 und 15 bestätigt. Außerdem ergibt sich die Möglichkeit, den Wert von $\frac{\lambda_1}{H}$ experimentell aus der Endneigung der gemessenen Kurven zu bestimmen.
Für die Kurven der Abb. 16 und 17 findet man die $\frac{\lambda_1}{H}$ -Werte in Abhängigkeit vom Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis in der Tab. IV

Tabelle IV

L/V-Verhältnis	λ_1/H	λ_1/k_2
1,000	$3{,}45 \cdot 10^{-2}$	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$
0,961	$1{,}59 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$
0,937	$1{,}12 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$
0,903	$2{,}07 \cdot 10^{-2}$	$4{,}9 \cdot 10^{-3}$
0,834	$5{,}71 \cdot 10^{-2}$	$13{,}5 \cdot 10^{-3}$

zusammengestellt. Diese experimentellen Daten können zur Überprüfung der theoretisch gefundenen Abhängigkeit des kleinsten Eigenwertes λ_1 vom Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis (s. Abb. 9, S. 37) herangezogen werden. Dazu müssen aus den $\frac{\lambda_1}{H}$ -Werten die $\frac{\lambda_1}{k_2}$ -Werte berechnet werden. Für einen Durchsatz von 86 Mol/h ergibt sich aus der Abb. 13, S. 46, ein mittlerer Betriebsinhalt von $H = 3{,}2 \cdot 10^{-2}$ Mol/cm. Mit diesem Wert und den oben berechneten Wert der Stoffaustauschzahl k= 0,135 Mol/min·cm erhält man durch Umrechnung die in der rechten Spalte der Tab. IV angegebenen Werte für $\frac{\lambda_1}{k_2}$. Die ausgezogenen Kurven in der Abb. 19 geben den theoretischen Verlauf von $\frac{\lambda_1}{k_2}$ für die experimentellen Daten k= 0,135 Mol/min·cm; Z= 353 cm; V= 1,433 Mol/min; α = 1,227 und y_0= 0,28 bzw. 0,40 wieder. Da bei den Versuchen (s. 5.4, S. 50) y_0 zwischen 0,28 und 0,40 variierte, müssen die experimentell bestimmten $\frac{\lambda_1}{k_2}$ -Werte nur beim L/V-Verhältnis 0,834 und 1 auf den theoretischen Kurven und sonst zwischen ihnen liegen. Wie Abb. 19 zeigt, ist dies der Fall.

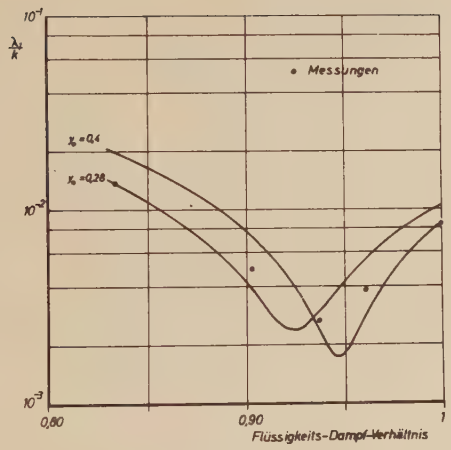

Abb. 19 Experimenteller und theoretischer Verlauf von $\frac{\lambda_1}{k}$

Somit ist auch dieses Ergebnis der Theorie experimentell bestätigt.-

6 Möglichkeiten zur Verallgemeinerung der Theorie

Zur Verallgemeinerung der Theorie soll von den beiden partiellen Differentialgleichungen

$$H \frac{\partial x(z,t)}{\partial t} = L \frac{\partial x(z,t)}{\partial z} - i(x(z,t), y(z,t))$$

$$h \frac{\partial y(z,t)}{\partial t} = -V \frac{\partial x(z,t)}{\partial z} + i(x(z,t), y(z,t))$$

ausgegangen werden, die im Abschnitt 2 auf Grund einer Massenbilanz erhalten wurden. Es soll angenommen werden, daß die

den Stoffaustausch beschreibende Funktion i explizit nur von den Molenbrüchen x und y abhängt. Betrachtet man wieder den Übergang von einem beliebigen Ausgangszustand in einen stationären Endzustand, der durch die beiden Differentialgleichungen

$$0 = L\frac{\partial x(z,\infty)}{\partial z} - i\left(x(z,\infty), y(z,\infty)\right)$$

$$0 = -V\frac{\partial y(z,\infty)}{\partial z} + i\left(x(z,\infty), y(z,\infty)\right)$$

charakterisiert ist, so kann man - genau wie im Abschnitt 4.21 - die Differentialgleichungen voneinander abziehen und erhält:

$$H\frac{\partial \Delta x}{\partial t} = L\frac{\partial \Delta x}{\partial z} + i\left(x(z,t), y(z,t)\right) - i\left(x(z,\infty), y(z,\infty)\right)$$

$$h\frac{\partial \Delta y}{\partial t} = -V\frac{\partial \Delta y}{\partial z} - i\left(x(z,t), y(z,t)\right) + i\left(x(z,\infty), y(z,\infty)\right)$$

Die Differentialgleichungen werden linearisiert, indem

$$i\left(x(z,t), y(z,t)\right)$$

in eine Taylor-Reihe um $x(z, \infty)$ und $y(z, \infty)$ entwickelt wird und Glieder zweiter und höherer Ordnung vernachlässigt werden:

$$i\left(x(z,t), y(z,t)\right) = i\left(x(z,\infty), y(z,\infty)\right) - \left(\frac{\partial i}{\partial x}\right)_{x(z,\infty)} \cdot \Delta x - \left(\frac{\partial i}{\partial y}\right)_{x(z,\infty)} \Delta y$$

In die obigen Differentialgleichungen eingesetzt ergibt sich:

$$H\frac{\partial \Delta x}{\partial t} = L\frac{\partial \Delta x}{\partial z} - a(z)\,\Delta x - b(z)\,\Delta y$$

$$h\frac{\partial \Delta y}{\partial t} = -V\frac{\partial \Delta y}{\partial z} + a(z)\,\Delta x + b(z)\,\Delta y$$

wobei zur Abkürzung $\frac{\partial i}{\partial x} = a(z)$ und $\frac{\partial i}{\partial y} = b(z)$ gesetzt wurde. Außerdem erhält man noch durch Addition der beiden Gleichungen:

$$h\frac{\partial \Delta y}{\partial t} + V\frac{\partial \Delta y}{\partial z} = L\frac{\partial \Delta x}{\partial z} - H\frac{\partial \Delta x}{\partial t}$$

Zur Umwandlung des Systems partieller Differentialgleichungen in eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung für $\Delta x(z,t)$ wird die erste Gleichung einmal nach t differenziert und mit h multipliziert; ein anderes Mal wird sie nach z differenziert und mit V multipliziert. Dann werden beide Gleichungen addiert und Δy, $\frac{\partial \Delta y}{\partial t}$ und $\frac{\partial \Delta y}{\partial z}$ eliminiert. Man erhält die folgende partielle Differentialgleichung:

$$hH\frac{\partial^2 \Delta x}{\partial t^2} + (VH - Lh)\frac{\partial^2 \Delta x}{\partial t \partial z} - VL\frac{\partial^2 \Delta x}{\partial z^2} = \left[\frac{HV}{b(z)}\frac{db}{dz} + Hb(z) - ha(z)\right]\frac{\partial \Delta x}{\partial t} -$$

$$\left[Lb(z) + Va(z) + \frac{VL}{b(z)}\frac{db}{dz}\right]\frac{\partial \Delta x}{\partial z} + \left[\frac{a(z)V}{b(z)}\frac{db}{dz} - V\frac{da}{dz}\right]\Delta x$$

Sie ist vom hyperbolischen Typ und beschreibt ganz allgemein den Übergang in einen stationären Zustand bei allen Gegenstromverfahren, die sich durch die Ausgangsgleichungen beschreiben lassen und bei denen i von der angenommenen Form ist. Eine Einschränkung ist allerdings, daß die Abweichungen der Konzentrationen von den stationären Endwerten nicht zu groß sind. Setzt man h= 0, so erhält man eine Differentialgleichung, die der Gleichung (18) äquivalent ist:

$$VH\frac{\partial^2 \Delta x}{\partial t \partial z} = VL\frac{\partial^2 \Delta x}{\partial z^2} + \left[Hb(z) + \frac{HV}{b(z)}\frac{db}{dz}\right]\frac{\partial \Delta x}{\partial t} - \left[Lb(z) + Va(z) + \right.$$

$$\left. + \frac{VL}{b(z)}\frac{db}{dz}\right]\frac{\partial \Delta x}{\partial z} + \left[\frac{a(z)V}{b(z)}\frac{db}{dz} - V\frac{da}{dz}\right]\Delta x$$

Durch den Ansatz

$$\Delta x(z,t) = \phi(t) \cdot w(z)$$

lassen sich die Variablen trennen, und die Lösungen dieser Differentialgleichung müssen auch von der Form

$$\Delta x(z,t) = \sum_m g_m \omega_m(z)\, e^{-\frac{\lambda_m}{H} t}$$

sein. Damit ist gezeigt, daß man ganz unabhängig von der speziellen Form von i(x,y) bei Füllkörperkolonnen und bei anderen Gegenstromverfahren, bei denen die genannten Voraussetzungen erfüllt sind, ein solches Übergangsverhalten erwarten kann. Insbesondere bedeutet dies, daß die Lösungen für beliebige Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtskurven sich in der obigen Form schreiben lassen. Im allgemeinen wird dann jedoch das Randwertproblem nur noch numerisch lösbar sein.-

7 Zusammenfassung

Das dynamische Verhalten einer Füllkörperkolonne läßt sich bei Übergang in einen stationären Zustand durch eine Gesamtheit von Eigenwerten und Eigenfunktionen charakterisieren. Der kleinste Eigenwert und die zugehörige Eigenfunktion beeinflussen das Zeitverhalten der Kolonne am nachdrücklichsten, da die Annäherung der Konzentrationen an die stationären Endwerte sich durch Überlagerung von Exponentialfunktionen darstellen läßt und Terme mit höheren Eigenwerten schneller abklingen. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen hängen nur von Größen ab, die auch den stationären Endzustand bestimmen.

Eine Verallgemeinerung der Betrachtungen zeigt, daß diese vorstehenden Aussagen nicht an lineare und hyperbelförmige Gleichgewichtskurven geknüpft sind, sondern immer gelten, wenn der den Stoffaustausch beschreibende Term explizit nur von den Konzentrationen abhängt.
Zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen muß eine Randwertaufgabe gelöst werden. Die Lösung dieser Randwertaufgabe für den Fall einer hyperbelförmigen Gleichgewichtskurve wird eingehend behandelt. Der Verlauf der Eigenfunktionen und die Abhängigkeit der Eigenwerte von den Betriebsbedingungen werden an einigen Beispielen diskutiert.
Der kleinste Eigenwert durchläuft bei Änderung des Flüssigkeits-Dampf-Verhältnisses und sonst konstant gehaltenen Parametern ein Minimum. Bei Betrieb einer Kolonne in der Umgebung des Minimum verlaufen alle zeitabhängigen Vorgänge relativ langsam. Dies wirkt sich besonders nachteilig beim Anfahren einer Kolonne aus. Auf eine Möglichkeit zur Verkürzung der Anfahrzeit von Kolonnen wird hingewiesen.
Die experimentellen Untersuchungen bestätigen die theoretischen Ergebnisse, insbesondere den Verlauf der stationären Konzentrationsprofile und die Abhängigkeit des kleinsten Eigenwertes vom Flüssigkeits-Dampf-Verhältnis.-

8 Literaturverzeichnis

1 W. JOST, Diffusion, Fortschritte der physikalischen Chemie, Darmstadt 1957

2 W. JOST, Dechema Monographien, Bd. 22, 30

3 J. W. WESTHAVER, Ind, Engng. Chem., 34, 126 (1942)

4 W. KUHN, Helv. chim. Acta, 25, 252 (1942)

5 W. KUHN und K. RYFFEL, Helv. chim. Acta, 26, 1693 (1943)

6 W. KUHN, Helv. chim. Acta, 35, 1684 (1952)

7 H. BRAUER, Chem. Ing. Tech., 29, 520 (1957)

8 W. K. LEWIS und W. G. WHITMAN, Ind. Engng. Chem., 16, 1215 (1924)

9 P. V. DANCKWERTS, Ind. Engng. Chem., 43, 1460 (1951)

10 R. COURANT und D. HILBERT, Methods of Mathematical Physics, Vol. II, New York, London 1962, 424

11 W. R. MARSHALL und R. L. PIGFORD, The Application of Differential Equation to Chemical Engineering Problems, University of Delaware, Newark, Delaware (1947)

12 P. A. RICE, Transient Response of a Continous Packed Distillation Column to Step Changes in the Reflux Ratio (unveröff.)

13 M. A. JASWON und W. SMITH, Proc. Roy. Soc. (London), A 225, 226, (1954)

14 J. R. BOWMAN und R. C. BRIANT, Ind. Engng. Chem., 39, 745 (1947)

15 I. DOSTROVSKI, J. GILLES und D. R. LLEWELLIN, Separation of Isotopes by Fractional Distillation, in: L. Farkas Memorial Volume, ed. A. Farkas und E. P. Wigner, Jerusalem (1952)

16 V. A. DOZOROV, G.G. DEVYATYKH und YU. E. ELLIEV, J. phys. Chem. USSR., 36, 2413 (1962)

17 YU. E. ELLIEV, G. G. DEVYATIKH und V. A. DOZOROV, J. phys. Chem. USSR, 37, 2179, (1963)

18 K. COHEN, J. Chem. Phys., 8, 585 (1940)

19 C. BERG und I. J. JAMES, Chem Engng. Progr., 44, 307 (1948)

20 P. HEINKE, F. LANGERS und H. Gg. WAGNER, Chem. Ing. Tech., 37, 681, (1964)

21 C. PODDER, Z. physikal. Chem. N. F., 35, 267 (1962)

22 T. H. CHILTON und A. P. COLBURN, Ind. Engng. Chem., 27, 255 (1935)

23 R. L. PIGFORD, Dechema Monographien, Bd. 53, 217 (1965)

24 E. WICKE, Alta Tecnologia Chimica 1961, Konferenzbericht der Academia Nazionale dei Lincei (Fondazione Donegani) Roma 1962, 203

25 W. I. SMIRNOW, Lehrgang der höheren Mathematik, Teil III, 2, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1955.

26 K. HEUN, Mathematische Annalen, 33, 161 (1888)

27 E. KAMKE, Differentialgleichungen reeller Funktionen, Leipzig (1930)

28 P. HEINKE, Diplomarbeit, Göttingen 1963

Lebenslauf

Am 13. Januar 1936 wurde ich als Sohn des Schneidermeisters Ernst Heinke und dessen Ehefrau Charlotte, geb. Bartholdt, in Gotha geboren.
Von 1942 bis 1950 besuchte ich die Grundschule in Gotha, anschließend den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig der dortigen Oberschule I, den ich im Juli 1954 mit dem Zeugnis der Reife verließ.
Seit November 1956 bin ich an der Georg-August-Universität Göttingen immatrikuliert und studiere als Hauptfach Physik. Im November 1959 legte ich das Diplom-Vorexamen und im Mai 1963 das Diplom-Hauptexamen in Physik ab.
Seitdem bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter und als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen tätig gewesen. Ich hatte während dieser Zeit Gelegenheit, die Untersuchungen für die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. W. Jost auszuführen.

Xerografie - Druck
Chemoprint OHG
Gießen